

4. DE ¹⁴C-METHODE (versie 1.0, geaccepteerd juni 2005)

J. van der Plicht (Centrum voor Isotopen Onderzoek, Rijksuniversiteit Groningen; Faculteit Archeologie, Universiteit Leiden)

Inhoud

- 1: Het basisprincipe van de ¹⁴C-methode
 - 1.1: ¹⁴C in de natuur
 - 1.2: De ¹⁴C-conventie
 - 1.3: Het ijken van de ¹⁴C-tijdschaal
 - 1.4: NOTCAL04: ijking tot 50.000 jaar?

 - 2: Het meten van ¹⁴C
 - 2.1: Meettechnieken
 - 2.2: Monsters bij de ouderdomsgrens
 - 2.3: Aanvulling en verrijking

 - 3: Dateerbare materialen en hun voorbehandeling

 - 4: Het gebruik van de ¹⁴C-ijkgrafiek
 - 4.1: De ijking van dateringen
 - 4.2: *Wiggle matching*
 - 4.3: 'Time width'
 - 4.4: Sequenties

 - 5: Reservoir effecten

 - 6: Kwaliteit van ¹⁴C-dateringen
 - 6.1: Archeologisch gebruik van ¹⁴C
 - 6.2: ¹⁴C-gebeurtenis
 - 6.3: Voor- en nadelen van AMS en conventionele datering
 - 6.4: Kwaliteitscontrole

 - 7: Slotparagraaf
 - 7.1: Nieuwe ontwikkelingen
 - 7.2: Oude en nieuwe onderzoeksvragen
 - 7.3: Problemen
- Literatuur

1 HET BASISPRINCIPE VAN DE ^{14}C -METHODE

1.1: ^{14}C in de natuur

In de natuur komen drie verschillende isotopen van het element koolstof voor: de stabiele isotopen ^{12}C (ca. 99%) en ^{13}C (ca. 1%) en het radioactieve isotoop ^{14}C ($< 10^{-10}$ %). Dit laatste isotoop wordt continu geproduceerd door kernreacties van neutronen (geproduceerd door kosmische straling) met stikstof in de atmosfeer: $^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + p$. Dit radioactieve koolstofisotoop wordt (als $^{14}\text{CO}_2$) opgenomen in de biosfeer en vervalt vervolgens met een halveringstijd van 5730 jaar. Indien we aannemen dat het transport en de productie van ^{14}C zich in de loop van de tijd heeft gestabiliseerd, is de ^{14}C -activiteit van atmosferische CO_2 constant, en daarmee ook die in de rest van de biosfeer. In werkelijkheid is er echter sprake van variaties. Deze variaties liggen ten grondslag aan de zgn. 'ijkproblematiek' (zie hieronder). Bij de assimilatie komt het ^{14}C in planten en vervolgens ook in mens en dier terecht. Zodra het organisme sterft, houdt de uitwisseling van ^{14}C met de omgeving uiteraard op en resteert nog slechts het radioactieve verval.

Het verval van de radioactiviteit verloopt volgens de exponentiële vervalswet $^{14}\text{A}(t) = ^{14}\text{A}(t=0) e^{-\lambda t}$ (fig. 4.1). Hierin is $^{14}\text{A}(t)$ de ^{14}C -concentratie als functie van de tijd t . De ^{14}C -activiteit ^{14}a is gedefinieerd als de verhouding $^{14}\text{A}/^{14}\text{A}(t=0)$ en neemt dus af in de tijd van 1 of 100% ($t=0$) tot 0 (t ouder dan de meetgrens van 50.000 jaar). De vervalconstante λ is gerelateerd aan de halveringstijd $T_{1/2}$: $\lambda = 0,693/T_{1/2}$. De halveringstijd is de tijd waarin de radioactiviteit met de helft is afgenomen: $^{14}\text{A}(t = T_{1/2}) = 0,5 \cdot ^{14}\text{A}(t=0)$ oftewel $^{14}a = 0,5$ of 50%. Door dit verval kan de ouderdom (in feite het tijdsverloop sinds de dood van het organisme) van bijvoorbeeld een prehistorisch monster worden bepaald door het meten van het resterende ^{14}C -gehalte in dat monster, in principe volgens de eenvoudige formule $t = (T_{1/2}/\ln(2)) \ln(^{14}a)$.¹

De Amerikaan W.F. Libby (1908-1980) is de 'uitvinder' van de ^{14}C -methode en ontving daarvoor in 1960 de Nobelprijs voor Chemie.

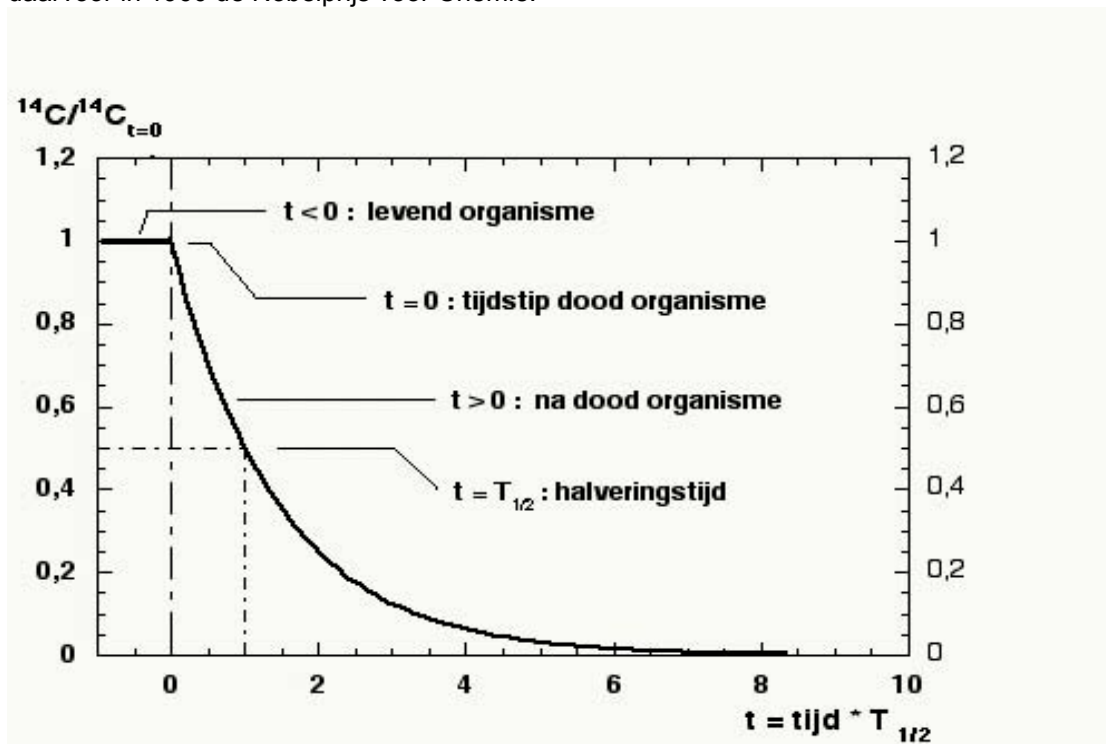


Fig. 4.1: Het verloop van het radioactieve isotoop ^{14}C als functie van de tijd. Het ^{14}C -gehalte (verticale as) is relatief ten opzichte van de standaard (tijdstip $t=0$); de tijd (horizontale as) is in eenheden van de halveringstijd $T_{1/2}$.

¹ Voor algemene literatuur zie o.a. Bowen 1988; Aitken 1990; Bowman 1990; Taylor & Aitken 1997. Voor de oorspronkelijke verhandeling, zie Libby 1965.

1.2: De ^{14}C -conventie

Dateren met behulp van de eenvoudige exponentiële vervalswet (fig. 4.1) is alleen mogelijk als de halveringstijd ($T_{1/2}$) en de beginconcentratie van ^{14}C ($t=0$) goed bekend en constant zijn. Er is echter met beide een probleem. Zo werd in de begintijd van ^{14}C -datering (omstreeks 1950) voor $T_{1/2}$ de waarde 5568 gebruikt; de werkelijke waarde bleek later echter 5730 ± 40 jaar te zijn.² Verder is het ^{14}C -gehalte in de atmosfeer niet constant, maar varieert het als gevolg van veranderingen in het magneetveld van de aarde en wisselende zonne-activiteit. Beide beïnvloeden de hoeveelheid kosmische straling en dus de ^{14}C -productie in de atmosfeer. Tevens is het ^{14}C -gehalte in de atmosfeer (en dus in de biosfeer) afhankelijk van veranderingen in het CO_2 -evenwicht tussen oceaan en atmosfeer.

Bovendien is er het verschijnsel isotopenfractionering: massa-afhankelijke effecten in fysische, chemische en biologische processen in zowel de natuur als in het laboratorium veranderen de concentratie van ^{14}C en dus de 'ouderdom'. Het bekendste voorbeeld van dit effect is de fotosynthese. Door de verschillende molecuulmassa's van de isotopen van CO_2 bevatten planten minder ^{14}C na de assimilatie dan de atmosfeer waarin ze groeien. Daardoor lijken ze dus ouder. Maar ze bevatten ook minder ^{13}C dan de atmosfeer. Aangezien het ^{13}C -gehalte in de plant constant is (in tegenstelling tot ^{14}C , dat vervalt) weten we wat de isotopenfractionering is door behalve het ^{14}C -gehalte ook het ^{13}C -gehalte in de plant te meten.

De oplossing voor al deze problemen is het definiëren van een eigen tijdschaal voor ^{14}C . Dit houdt in:

- gebruik van de oorspronkelijke halveringstijd van 5568 jaar
- correctie voor fractionering tot een bepaalde standaardwaarde met behulp van het stabiele isotoop ^{13}C ($^{13}\delta = -25\text{‰}$), waarbij $^{13}\delta$ is gedefinieerd als
$$^{13}\delta = \left[\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}} \right]_{\text{monster}} / \left[\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}} \right]_{\text{standaard}} - 1$$
- de ^{14}C -radioactiviteit wordt gemeten ten opzichte van een bepaalde standaard (oxaalzuur), die overeenkomt met het jaar 1950. De tijdseenheid voor ^{14}C -ouderdommen is BP (Before Present), waarbij 'Present' dus met 1950 overeenkomt.³

De definitie van de tijdschaal is weloverwogen gekozen. De oorspronkelijke halveringstijd is gehandhaafd, zodat de eerste ^{14}C -dateringen ook nu nog dezelfde betekenis hebben. De standaard is en blijft 1950 omdat de standaard radioactiviteit (oxaalzuur) daarmee overeenkomt. Het verval ná 1950 is niet relevant want het verval geldt zowel voor de standaard (het oxaalzuur) als voor het monster. Alleen de term 'Present' is ongelukkig gekozen.

De ^{14}C -klok, op deze wijze gedefinieerd, loopt dus uit de pas met de fysische klok (door de 'verkeerde' $T_{1/2}$) en kan bovendien zowel trager als sneller gaan lopen (door het variëren van het natuurlijke ^{14}C -gehalte in de tijd). De ^{14}C -tijdschaal loopt dan ook niet synchroon met de historische tijdschaal: een ^{14}C -chronologie is dus geen historische (of kalender-) chronologie. Er bestaat uiteraard wel een *relatie* tussen de ^{14}C -tijdschaal en de historische tijdschaal. Deze relatie kan worden vastgesteld door ijking.

1.3: Het ijken van de ^{14}C -tijdschaal

Het ijken van de ^{14}C -tijdschaal is mogelijk als het verband bekend is tussen BP (de ^{14}C -tijd) en de echte (kalender)tijd. Dit verband kan worden bepaald door monsters zowel met de ^{14}C -methode te dateren als met een andere onafhankelijke, bij voorkeur 'absolute' methode. Een voor de hand liggende methode is dendrochronologie; er zijn inmiddels vele duizenden ^{14}C -dateringen aan jaarringen van bomen verricht. Deze op dendrometingen gebaseerde ijkgegevens gaan momenteel ca. 12.000 jaar terug.

De ijkgrafiek is in 2004 uitgebreid tot 26.000 jaren terug,⁴ met dateringen van mariene data⁵ en gelamineerde afzettingen van het Cariaco basin (^{14}C -gedateerde foraminiferen). De complete ijkgrafiek is weergegeven in figuur 4.2a. Deze grafiek is vastgesteld door de

² Godwin 1962.

³ Mook & Van der Plicht 1999.

⁴ Reimer *et al.* 2004; Hugen *et al.* 2004.

⁵ Het gaat hierbij om koralen, gedateerd met zowel ^{14}C - als U-isotopen (welke laatste men dan als 'absoluut' moet aannemen).

internationale ^{14}C -gemeenschap en staat bekend als INTCAL04. De grafiek geeft het grillige verband weer tussen de ^{14}C -tijdschaal (BP; verticaal) en de historische absolute tijdschaal (per conventie genoteerd als calBC of calAD;⁶ horizontaal). Ook wordt wel de eenheid calBP gebruikt, hetgeen staat voor kalenderjaren ten opzichte van 1950: calBP = 1950 – calAD. Dit is de rechte lijn in figuur 4.2a, die overeenkomt met een constant ^{14}C -gehalte in de tijd. De algemene trend van de ijkgrafiek kan worden verklaard met behulp van het aardmagnetisch veld. De veldsterkte neemt af naarmate men verder teruggaat in de tijd: omdat er een hogere flux kosmische straling door het aardmagneetveld wordt ingevangen ontstaat er een hogere ^{14}C -productie in de atmosfeer. Hierdoor correspondeert bijvoorbeeld het getal van 10.000 ^{14}C -jaren geleden (BP) met ruwweg 12.000 echte jaren geleden (10.000 calBC). Daarnaast herkennen we, gesuperponeerd op de langetermijntrend, fluctuaties in het ^{14}C -gehalte. Deze fluctuaties worden *wiggles* genoemd. Ze kunnen worden verklaard door fluctuaties in de activiteit van de zon (in ieder geval voor het Holoceen) of een sterk wisselende CO_2 -uitwisseling tussen oceaan en atmosfeer (in ieder geval tijdens het Laat-Glaciaal), of een combinatie van beide. Gedetailleerde analyses laten periodes zien van 11, 90, 210 en 2400 jaar. De periode van 11 jaar komt overeen met de bekende zonnevlekkencyclus; de periode van 2400 jaar hangt vermoedelijk samen met een mondiale klimaatcyclus.⁷ Als gevolg van de schaal zijn de *wiggles* in figuur 4.2a niet zichtbaar.

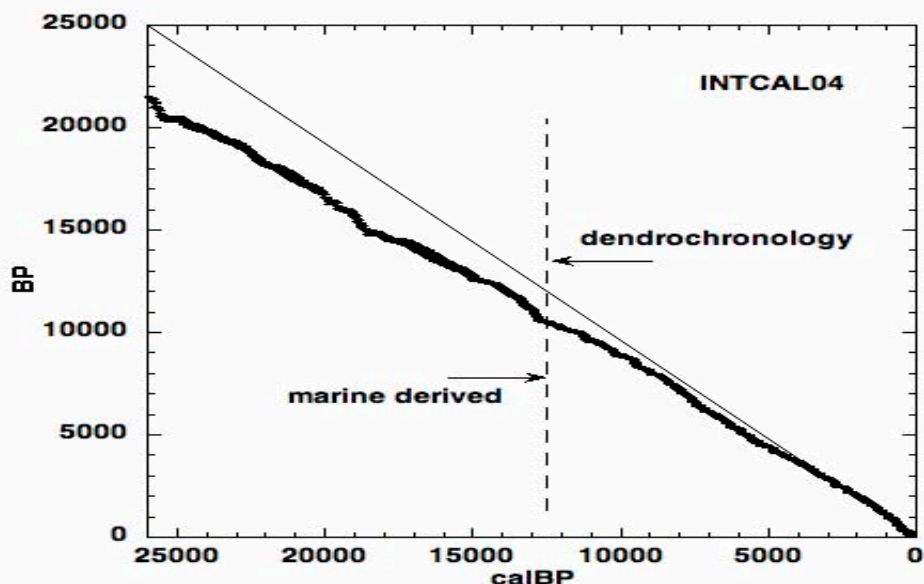


Fig. 4.2a: De ijkgrafiek voor ^{14}C . Verticaal: ^{14}C -tijd (in BP). Horizontaal: kalendertijd in calBP (kalenderjaren ten opzichte van 1950). Het holocene gedeelte is verkregen door middel van dendrochronologisch gedateerd hout. Voor het oudere gedeelte is de ijkgrafiek doorgetrokken met behulp van metingen aan koralen en foraminiferen, gedateerd met zowel ^{14}C als U-isotopen.

Een gedetailleerd stukje ijkgrafiek (het vierde millennium BC) is weergegeven in figuur 4.2b.⁸ De definitie van BP (zoals de 'foute' halveringstijd) is nu meer begrijpelijk: via de ijkgrafiek kan een ^{14}C -ouderdom (in BP) altijd worden omgezet in een historische ouderdom (in calBC, calAD of calBP). De ijkgrafiek verdisconteert de aanvankelijke complicaties van de ^{14}C -dateringsmethode inzake de waarde van de halveringstijd en het variërende ^{14}C -gehalte in atmosfeer.

⁶ Mook 1986.

⁷ Bond *et al.* 2001.

⁸ De Jong, Mook & Becker 1989.

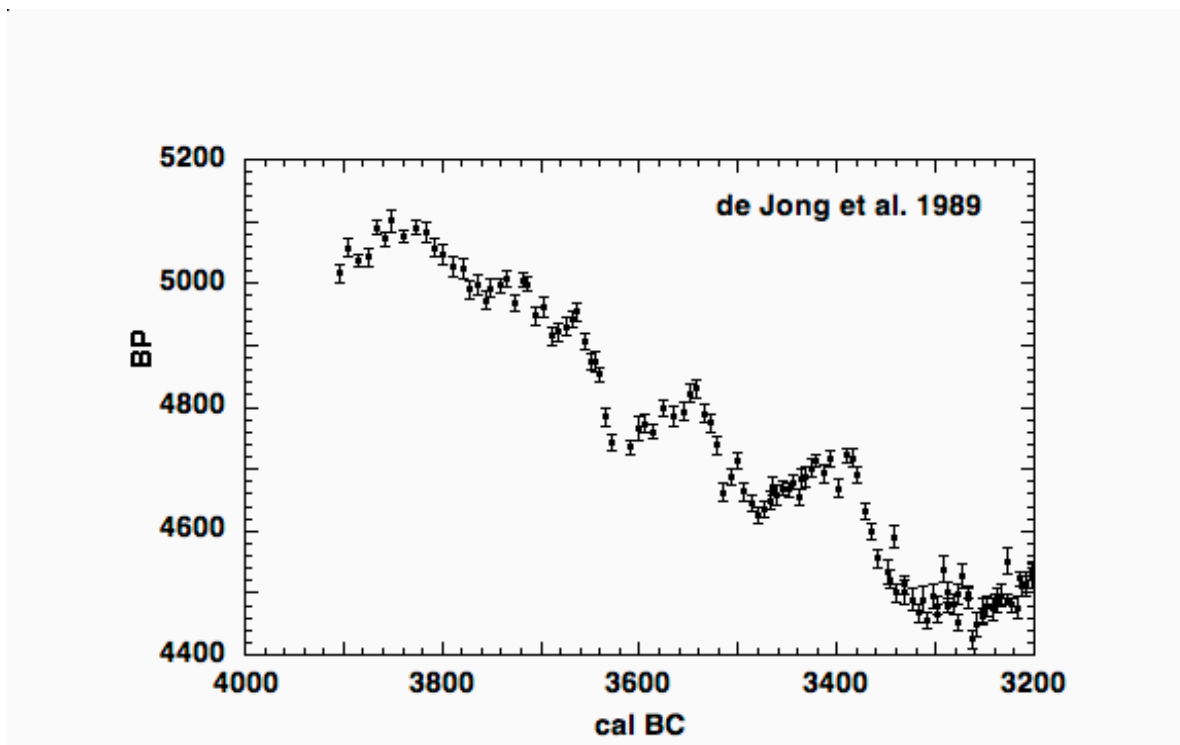


Fig. 4.2b: Detail uit figuur 2a (het vierde millennium BC).
De fluctuaties (wiggles) in de ijkgrafiek zijn hier goed te zien (naar: De Jong et al. 1989).

1.4: NOTCAL04: ijking tot 50.000 jaar?

Voor ijking van de ^{14}C -tijdschaal is het nodig materialen te dateren met zowel ^{14}C als een andere, onafhankelijke en absolute methode. Alleen de dendrochronologie kan als absoluut worden beschouwd. De ijkgegevens (fig. 4.2a), gebaseerd op dendrochronologie, bestrijken nu het gehele Holoceen. Voorbij de 'boomgrens' moeten we echter onze toevlucht nemen tot andere methoden. Recent is de ijkgrafiek met behulp van mariene gegevens uitgebreid tot 26.000 jaar (fig. 4.2a). De mariene gegevens waarop deze curve is gebaseerd blijken goed genoeg om als 'absoluut gedateerd' te worden aangemerkt. Behalve voor ijkingsdoeleinden (het transformeren van ^{14}C -dateringen naar kalenderjaren) representeert de ijkgrafiek uiteraard het verloop van het ^{14}C -gehalte in de natuur. Dit is een gevoelige graadmeter voor de dramatische wisselingen in klimaat en oceaancirculatie tijdens de overgang van ijstijd naar huidig klimaat.

Voor het verkrijgen van atmosferische ^{14}C -concentraties als functie van de kalendertijd voor nog oudere monsters, zijn we vooralsnog afhankelijk van andere archieven die zowel met ^{14}C als met een andere, onafhankelijke methode gedateerd kunnen worden. De laatste jaren zijn diverse 'ijkgrafieken' verkregen gebaseerd op varven, mariene sedimenten en druijstenen die tot het einde van het ^{14}C -meetbereik (50.000 jaar) teruggaan. Dit is mede mogelijk gemaakt door de AMS-techniek (zie § 2.1). De varven⁹ van Lake Suigetsu in Japan noemen we hier als enige: het betreft de enige terrestrische ^{14}C -monsters (takjes, insecten en bladeren uit het gelamineerde sediment) van deze ouderdom en zijn bovendien in Groningen gemeten.¹⁰

Alle ijkgrafieken verschillen aanzienlijk van elkaar, hetgeen in principe natuurlijk niet mogelijk is. De verschillen kunnen tot vijf millennia oplopen. Om deze reden is er geen ijkgrafiek vastgesteld die wordt aanbevolen; vandaar de naam 'NOTCAL'. Het woord 'ijkgrafiek' is in feite onjuist; de term 'vergelijkingsgrafiek' of *comparison curve* wordt aanbevolen.¹¹

⁹ Varven (Zweedse term; Nederlands: warven) zijn fijne sliblaagjes, afgezet in stilstaand water.

¹⁰ Kitagawa & Van der Plicht 1998; 2000.

¹¹ Voor een gedetailleerde discussie hierover, zie Van der Plicht 2004; Van der Plicht *et al.* 2004.

2 HET METEN VAN ^{14}C

2.1: Meettechnieken

Er zijn twee verschillende methoden om het ^{14}C -gehalte in koolstofhoudende materialen te meten.¹² De oudste methode, de zgn. conventionele methode, is gebaseerd op radiometrie - het meten van de radioactiviteit van het nog in het monster aanwezige ^{14}C . Deze methode vergt een speciale meetopstelling voor lage achtergrondstraling, aangezien de radioactiviteit van ^{14}C zeer gering is. De natuurlijke ^{14}C -concentratie (de waarde van de standaard, oxaalzuur) komt overeen met een activiteit van 226 Becquerel per kilogram koolstof. Voor monsters met een ouderdom van ca. 50.000 jaar (de praktische meetgrens; zie § 1.4) is dit afgenomen tot minder dan één desintegratie per twee dagen voor een gram koolstof. De natuurlijke concentratie is dan afgenomen van 10^{-12} tot 10^{-15} . De radiometrie van ^{14}C is ontwikkeld tot een betrouwbare en nauwkeurige methode. Door het geringe aantal ^{14}C -kernen dat vervalt is het tegelijkertijd echter ook een tijdrovende en daardoor inefficiënte methode. Eén meting neemt al gauw enkele dagen in beslag, terwijl bovendien een relatief grote hoeveelheid (enkele grammen) koolstof vereist is.

Bij toepassing van de moderne AMS-methode is daarentegen nog slechts één milligram koolstof nodig en bedraagt de meetduur minder dan een uur. De AMS-methode is gebaseerd op massaspectrometrie: in een massaspectrometer worden deeltjes op grond van hun verschillende grootte (massa) geanalyseerd door ze een snelheid te geven, te voorzien van een elektrische lading, en vervolgens af te buigen door een magneet. Vanwege de zeer geringe concentratie is voor ^{14}C een bijzondere vorm van massaspectrometrie vereist: AMS (*Accelerator Mass Spectrometry*). Ook voor AMS is het meetbereik 50.000 jaar.

Het *Centrum voor Isotopen Onderzoek* van de Rijksuniversiteit Groningen beschikt over zowel een conventionele als over een AMS-faciliteit. De Rijksuniversiteit Utrecht bezit een kernfysische versneller waarmee AMS kan worden uitgevoerd.

Voor het meten van ^{14}C -radioactiviteit is een speciale lage-achtergrondopstelling vereist.¹³

2.2: Monsters bij de ouderdomsgrens

De ^{14}C -ouderdommen (t) worden berekend uit de gemeten ^{14}C -activiteiten (^{14}a), die in een bereik liggen van 1 (100%, de standaard) tot 0 (de achtergrond) (zie § 1.1). Voor niet al te oude ^{14}C -ouderdommen kunnen we de ^{14}C -activiteiten met hun meetfout $^{14}\text{a} \pm \sigma(^{14}\text{a})$ gemakkelijk vertalen in ^{14}C -ouderdommen $t \pm \sigma(t)$. Voor oude monsters echter worden de fouten in de ^{14}C -ouderdom t asymmetrisch; voor ouderdommen die niet veel van de achtergrond verschillen is er een probleem omdat een meetresultaat van bijvoorbeeld $^{14}\text{a} = 0,01 \pm 0,10\%$ negatieve activiteiten omvat (wat niet mogelijk is). Om deze reden is een speciale conventie voor rapportage van ^{14}C -ouderdommen afgesproken.¹⁴

Als $\sigma(^{14}\text{a}) < ^{14}\text{a} < 2\sigma(^{14}\text{a})$, moet een limiet worden opgegeven ondanks het feit dat $\sigma^+(t)$ en $\sigma^-(t)$ kunnen worden berekend. De reden is dat $2\sigma(t)$ in dit geval oneindig is omdat $^{14}\text{a} - 2\sigma(^{14}\text{a})$ een negatieve waarde heeft.

Voor een praktisch en illustratief voorbeeld verwijzen we naar de literatuur, zoals de datering van de Arilakh-mammoet uit Siberië waarvan de ouderdom is vastgesteld op 55.800⁺⁴⁵⁰⁰₋₂₉₀₀ BP.¹⁵

De genoemde meetfouten zijn 1σ . Dit betekent een waarschijnlijkheid van 68% dat de werkelijke ^{14}C -ouderdom tussen 52.900 en 60.300 BP ligt. Voor 2σ (95% waarschijnlijkheid) is het bereik 50.900 - 71.300 BP. De kans dat de werkelijke ^{14}C -ouderdom hoger is dan 71.300 BP is 2,5%, evenals de kans dat de werkelijke ^{14}C -ouderdom jonger is dan 50.900 BP.

2.3: Aanvulling en verrijking

¹² Bayliss, McCormac & Van der Plicht 2004.

¹³ Voor de werking van een dergelijke opstelling zie Mook & Streurman 1983; Van der Plicht *et al.* 1992. Voor technische informatie over AMS: Tuniz *et al.* 1998 (algemeen); Van der Plicht, Streurman & Schreuder 2000 en Aerts *et al.* 2001 (voor Groningen); Van der Borg *et al.* 1997 (voor Utrecht).

¹⁴ Olsson 1989.

¹⁵ Mol *et al.* 2005.

Het conventionele laboratorium in Groningen bezit negen telbuizen voor het toepassen van de conventionele ^{14}C -methode (inhoud variërend van 0,3 tot 6,8 liter CO_2). Dit laatste bepaalt de monstergrootte en de maximaal bereikbare ouderdom: hoe groter de telbuis, hoe meer monstermateriaal er in kan, dus hoe verder terug in de tijd er gemeten kan worden.¹⁶

De kleinste telbuis correspondeert met een monstergrootte van 0,7 g C. Soms is er nog te weinig materiaal aanwezig (bijvoorbeeld wanneer het monster als gevolg van de voorbehandeling minder materiaal oplevert dan verwacht). In dat geval kan het monster (in de vorm van CO_2) worden aangevuld met extra CO_2 , zodat de telbuis kan werken. Dit extra CO_2 is achtergrondgas en heeft dus geen ^{14}C -activiteit. Het monster wordt hiermee aangevuld en dus verdund. De hoeveelheid extra CO_2 wordt exact bepaald, zodat precies berekend kan worden wat de ^{14}C -activiteit van het oorspronkelijke monster is geweest. Een en ander heeft wel gevolgen voor de nauwkeurigheid: de uiteindelijke fout in de datering is al gauw een factor twee tot drie groter.¹⁷

Een alternatief voor aanvullen van te kleine conventionele monsters is uiteraard het dateren van het monster met behulp van AMS (zie § 2.1). Ook bij gebruik van de AMS-methode komt het echter voor dat de monsters te klein zijn (< 250 μg). Ook hier wordt dan extra CO_2 met een goed bekende ^{14}C -activiteit (bijvoorbeeld achtergrond, met $^{14}\text{a} = 0$) aan de CO_2 van het monster toegevoegd, om voldoende grafiet te verkrijgen voor een AMS-datering.

Een methode om de dateringslimiet van 50.000 jaar te verleggen is de activiteit van het ^{14}C -monster kunstmatig te verhogen door middel van isotopenverrijking.¹⁸ Voor de conventionele methode is een verrijking van een factor 10 bereikt, overeenkomend met een extra meetbereik tot ca. 70.000 jaar. Dit vereist echter wel een zeer grote hoeveelheid monsters (dat wil zeggen: enkele kilo's organisch materiaal). Weliswaar vervalt dit laatste bezwaar voor AMS, hoewel het tot nu toe alleen bij een testopstelling is gebleven.¹⁹ Verrijking van achtergrondmateriaal voor AMS-hoeveelheden is een probleem dat nog dient te worden opgelost.

3 DATEERBARE MATERIALEN EN HUN VOORBEHANDELING

De volgende (organische) materialen zijn geschikt voor ^{14}C -datering: hout, houtskool, veen, organisch materiaal uit bodems, botten, schelpen, carbonaten, etc. Van het monster moet eerst zuiver CO_2 -gas worden gemaakt; de methode is dus destructief. Om de dateerbare fractie te verkrijgen vindt eerst een fysische/chemische voorbehandeling plaats. Vervolgens wordt het gezuiverde materiaal verbrand (dit geldt niet voor schelpen en andere carbonaten). Daarnaast kan ^{14}C ook worden gemeten in inorganische monsters, zoals atmosferische lucht en in water opgeloste koolstof. Het zuiver verkregen CO_2 -gas wordt rechtstreeks gebruikt voor de radiometrie: het fungeert als telgas voor de proportionele telbuizen. Daarnaast wordt ook ^{13}C aan dit gas gemeten voor de fractioneringscorrectie (zie § 1.1). Omdat de AMS-methode (massaspectrometrie) met vaste stof werkt, wordt het CO_2 -gas hier omgezet in grafiet (hetgeen dus een extra stap in de monsterbehandeling betekent).

Voor een goede datering moet de ^{14}C -concentratie van het organisme na diens dood alleen zijn bepaald door radioactief verval. Koolstof die na de dood van het organisme in het materiaal is binnengedrongen (de zgn. 'allochtone koolstof') levert een vertekening op en moet dus uit het monster worden verwijderd. Voorbeelden: a) veenprofielen kunnen wortels van planten uit hoger gelegen lagen bevatten, waardoor het monster met jonger materiaal is verontreinigd; b) op botten kan in bodems een secundaire laag carbonaat ontstaan, wat verontreiniging met ouder materiaal veroorzaakt.

De verontreinigende componenten worden tijdens de voorbehandelingsprocedure verwijderd door een combinatie van fysische en chemische technieken. De genoemde wortels kunnen fysisch worden verwijderd met behulp van een fijnmazige zeef. Niet meer zichtbare, vergane wortels kunnen verontreiniging veroorzaken. In dat geval kunnen ze niet worden verwijderd en is de datering dus niet erg betrouwbaar. Secundair carbonaat op botten wordt chemisch verwijderd door een zuurbad. De voorbehandeling heeft echter ook een tweede doel: het isoleren van de dateerbare fractie (het voor de ^{14}C -methode geschikte bestanddeel). Het type voorbehandeling is afhankelijk van de aard van het monstermateriaal (bot, hout, enz.), de kwaliteit van het monster en de beschikbare hoeveelheid.

¹⁶ Van der Plicht, Streurman & Schreuder 1992.

¹⁷ Mook & Streurman 1983.

¹⁸ Grootes 1977.

¹⁹ Kitagawa & Van der Plicht 1997.

Figuur 4.3 is een schematische weergave van de standaard voorbehandeling voor houtskool, de zgn. AAA behandeling ('Acid-Alkali-Acid', oftewel Zuur-Loog-Zuur). Na fysiek verwijderen van wortels, klei, zand, e.d. wordt het houtskool in een zuurbad gedaan waarmee bodemcarbonaten en geïnfiltreerde humus-/fulvozen verwijderd worden. Daarna volgt een loogbad ter verwijdering van bodemhumaten. Indien nodig kunnen wortelfragmenten die de chemische behandeling hebben overleefd worden verwijderd door een extra zuurbehandeling. De laatste zuurstap is bedoeld om het eventuele CO₂ dat bij de voorgaande loogstap in het monster terecht is gekomen te verwijderen.

Het verkregen zuivere houtskool heeft een koolstofgehalte van ca. 60-70%. Indien alleen de eerste zuurbehandeling wordt gevolgd spreken we van A-behandeling. Hiertoe kan bijvoorbeeld worden besloten indien de hoeveelheid beschikbare houtskool aan de geringe kant is voor een goede ¹⁴C-datering. Het nadeel is echter dat het monstermateriaal in dat geval onvoldoende gereinigd wordt. De AAA-behandeling wordt toegepast bij materialen als houtskool, hout, veen en organische afzettingen. Voor hout wordt ook wel cellulose geïsoleerd via een aparte chemische procedure. Schelpen (carbonaat) ondergaan alleen de A-behandeling, na verwijdering van eventuele secundaire carbonaten.

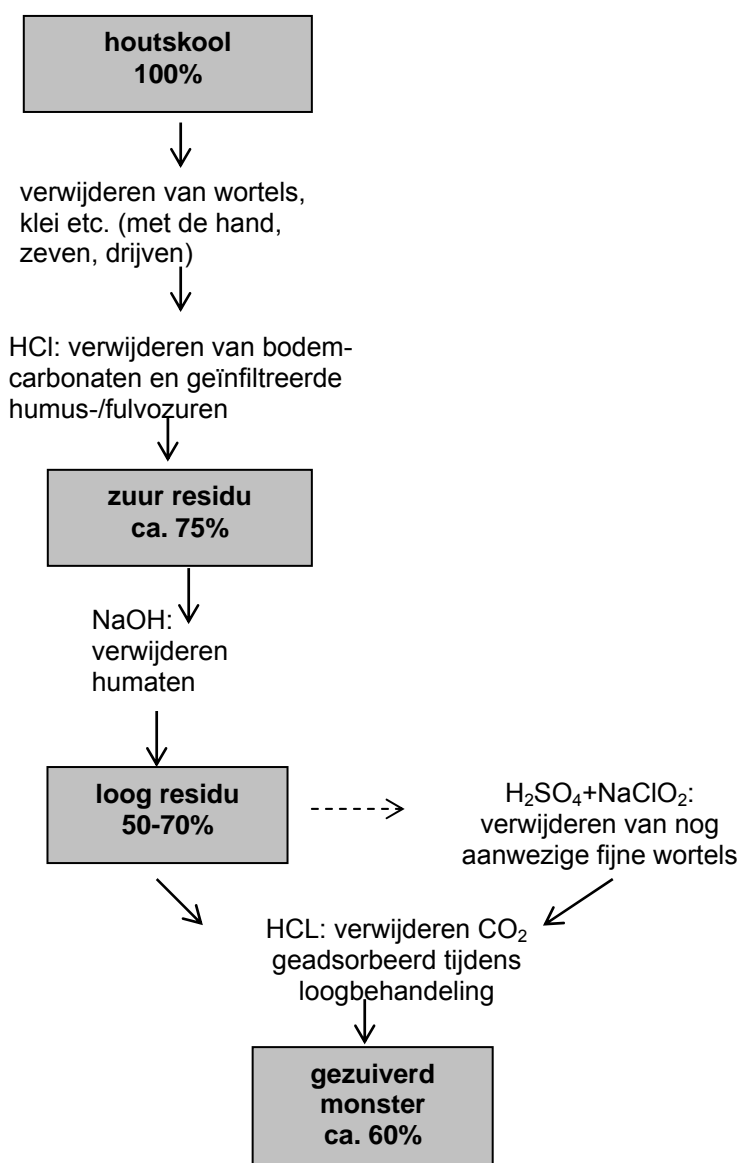


Fig. 4.3: Schematische weergave van de voorbehandeling van een ¹⁴C-monster (in dit geval houtskool) met de zgn. AAA-behandeling ('Acid-Alkali-Acid', oftewel Zuur-Loog-Zuur).

Botten vormen binnen de categorie dateerbare materialen een aparte categorie. Bot bevat namelijk zowel anorganische- als organische bestanddelen (apatiet en carbonaat, resp. collageen). Het anorganische materiaal levert doorgaans geen betrouwbare datering op, het collageen wel. Collageen kan worden geïsoleerd door middel van de zgn. Longin-procedure.²⁰ Verbrand bot bevat doorgaans een slechts zeer geringe hoeveelheid collageen. Hierdoor is de kans op verontreiniging met bijvoorbeeld humuszuren uit de bodem groter. Om deze reden wordt meestal, indien mogelijk, zowel de residufractie als het loogextract gedateerd.

Kwaliteitsparameters voor de ¹⁴C-datering zijn doorgaans het gehalte aan organische koolstof (%C) van het monster en het gehalte aan ¹³C, het stabiele koolstof isotoop. De $\delta^{13}\text{C}$ -waarde wordt, naast die van ¹⁴C, altijd gemeten in verband met de correctie voor fractionering. Elk materiaal heeft namelijk een karakteristieke $\delta^{13}\text{C}$ -waarde. Zo moet voor goed botmateriaal de %C-waarde 35% of meer bedragen; de $\delta^{13}\text{C}$ ligt doorgaans rond de -20‰ (afhankelijk van het dieet; zie hieronder).²¹

Recentelijk is in Groningen de categorie dateerbare materialen uitgebreid met gecremeerd bot. Tot voor kort werd dergelijk materiaal als niet-dateerbaar beschouwd omdat bij crematie alle organische bestanddelen (dus ook collageen) verdwijnen als gevolg van de hoge temperaturen. Het is gebleken dat bij dergelijke hoge temperaturen de apatiet-fractie (inorganische matrix) in een stabiele vorm overgaat; in dat geval is het materiaal als carbonaat te dateren. Uitgebreide tests hebben de werking van de ontwikkelde techniek overtuigend aangetoond.²² De concentratie in gecremeerd bot is gering, zodat voor de AMS-methode een relatief grote hoeveelheid materiaal nodig is.

Tabel 4.1 biedt een overzicht van materialen die met de ¹⁴C-methode kunnen worden gedateerd, inclusief de hoeveelheid die nodig is voor de betreffende voorbehandeling (A en AAA).

voorbehandeling		conventioneel (in g)			AMS (in mg)		
materiaal	%C	geen	A	AAA	geen	A	AAA
hout	50	2	2,5	4	8	10	16
houtskool	70	2	2,5	3,5	8	10	14
droog veen	5	20	25	40	80	100	160
nat veen	50	2	2,5	4	8	10	16
humus	0-5	40	50	120	160	200	480
bot	0-5		50			200	
verbrand bot	0-5		40	40		160	160
carbonaat	12	10	15		40	60	
gecremeerd bot	<1				2000		

Tabel 4.1: Overzicht van materialen die met de ¹⁴C-methode kunnen worden gedateerd. Voor de conventionele methode gelden de getallen in gram, voor de AMS-methode in milligram benodigd materiaal. Als vuistregel geldt dat er voor de conventionele methode uiteindelijk ca. 1 gram C of 1 liter CO₂ nodig is (na voorbehandeling), voor AMS 1 mg C of 1 ml CO₂.

N.B.: de hoeveelheden die bij AMS worden opgegeven zijn met opzet vrij hoog gehouden om de vrijheid te hebben duplo metingen uit te voeren. Het absolute minimum dat meestal wordt gehanteerd is 250 µg C (grafiet, dus aan het eind van de hele behandeling).

4 HET GEBRUIK VAN DE ¹⁴C-IJKGRAFIEK

4.1: De ijking van dateringen

De variaties in het natuurlijke ¹⁴C-gehalte veroorzaken het grillige verloop van de ijkgrafiek. De fluctuaties (fig. 4.2b) worden *wiggles* genoemd;²³ ze vormen een complicatie voor het ijken van ¹⁴C-getallen (het vertalen van 'BP' naar 'calBC/AD'; zie § 1.3).

²⁰ Longin 1970.

²¹ Een volledig overzicht van de chemische procedures, zie Mook & Streurman 1983 en Mook & Waterbolk 1985.

²² Lanting, Aerts-Bijma & Van der Plicht 2001; Aerts *et al.* 2001.

²³ Suess 1970.

Als er geen natuurlijke variaties zouden bestaan, zouden er geen *wiggles* zijn en zou de ijkgrafiek een rechte lijn vertonen. Een ^{14}C -meting in $\text{BP} \pm \sigma$ zou dan direct te vertalen zijn in $\text{BC/AD} \pm \sigma$, in feite door 1950 van de datering af te trekken ($\text{BC/AD} = 1950 - \text{BP}$). In werkelijkheid is de ijkingsprocedure ingewikkelder.²⁴

Voor het ijkken van ^{14}C -getallen zijn computerprogramma's ontwikkeld, waarvan die van Seattle (Calib²⁵), Groningen (Cal25²⁶) en Oxford (Oxcal²⁷) de bekendste zijn.²⁸

Figuur 4.4 biedt een voorbeeld van ^{14}C -ijkking. Met behulp van de ^{14}C -methode is een monster gedateerd op 565 ± 40 BP. Voor de ijkking dient het BP-resultaat te worden vertaald naar historische jaren met behulp van de ijkgrafiek. De figuur laat het relevante stukje ijkgrafiek zien. De meetpunten hebben een resolutie van tien (kalender-)jaren. De ^{14}C -fluctuaties zijn duidelijk te zien. Deze fluctuaties (*wiggles*) kunnen meerdere oplossingen opleveren; één ^{14}C -getal (565 BP) komt in dit voorbeeld overeen met twee mogelijkheden langs de historische kalender (1335 en 1400 AD).

Ingewikkelder wordt de zaak als we de fouten in de discussie meenemen. De ^{14}C -datering 565 ± 40 BP is langs de verticale as geplott met de bijbehorende Gaussische waarschijnlijkheidsverdeling. De fout van 40 is de zgn. 1σ fout. Door het grillige verloop van de ijkgrafiek is de resulterende waarschijnlijkheidsverdeling langs de kalender-as niet meer eenvoudig Gaussisch. Het computerprogramma geeft de resultaten weer in de vorm van 1σ en 2σ intervallen (deze zijn als horizontale balken aangegeven). Het 1σ interval is in dit voorbeeld 1317-1353 en 1389-1415 calAD. Met andere woorden: de ^{14}C -datering 565 ± 40 BP komt overeen met het geijkte resultaat 1317-1353 en 1389-1415 calAD. Het 2σ interval komt in dit voorbeeld overeen met 1300-1369 en 1381-1429 calAD.

4.2: Wiggle-matching

Het is duidelijk dat de *wiggles* in het algemeen een beperking vormen voor de ^{14}C -dateringsmethode. Ijking levert doorgaans complicaties op en soms zelfs meerdere mogelijkheden (zoals de twee intervallen van fig. 4.4).

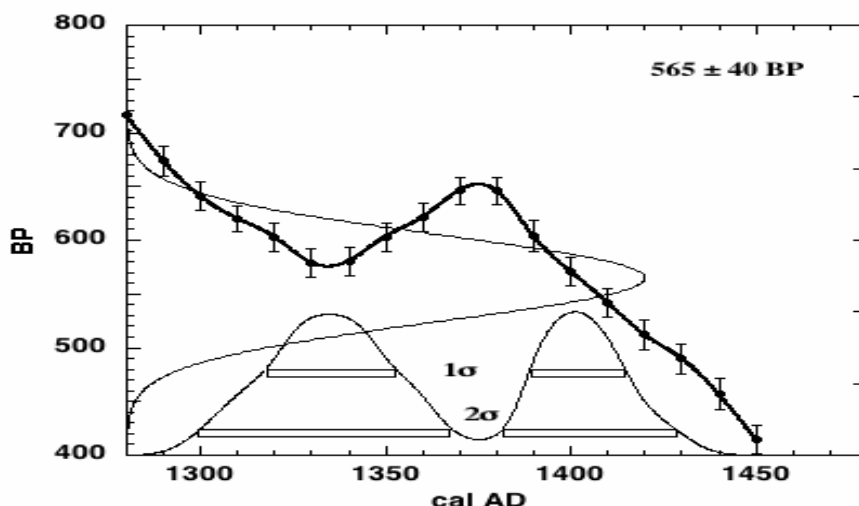


Fig. 4.4: Voorbeeld van ijkking van een ^{14}C -datering. De datering 565 ± 40 BP (langs de verticale as uitgezet) komt overeen met een geijkte resultaat (1σ) 1317-1353 en 1389-1415 calAD. De geijkte waarschijnlijkheidsverdeling is langs de horizontale as uitgezet.

²⁴ Voor voorbeelden, zie: Van der Plicht & Mook 1987; 1989. Voor een wiskundige verhandeling, zie Dehling & Van der Plicht 1993.

²⁵ Stuiver & Reimer 1993.

²⁶ Van der Plicht 1993.

²⁷ Bronk Ramsey 1998.

²⁸ Deze programma's zijn te verkrijgen bij de auteur en via de website van het tijdschrift *Radiocarbon*, <http://www.radiocarbon.org/>

In sommige tijdstrajecten kan de ^{14}C -methode zelfs onbruikbaar zijn, zoals tijdens het 'Hallstatt-plateau' in het eerste millennium BC: door een vlak stuk in de ijkgrafiek komt een ^{14}C -datering van 2450 BP (zelfs indien gemeten met grote precisie) overeen met ca. 800-400 BC. Vier eeuwen dus: niet echt bruikbaar voor bijvoorbeeld de klassieke archeologie en ijzertijddateringen. De *wiggles* kunnen echter ook worden gebruikt om de nauwkeurigheid van ^{14}C -dateringen te *vergroten*. Dit is mogelijk indien er sprake is van een serie monsters waarvan de onderlinge afstand, of in elk geval de opeenvolging in de tijd bekend is. Deze methode heet *wiggle-matching*. Uiteraard leent hout zich hier goed voor: de onderlinge afstand in de tijd ligt immers vast door de jaarringen. *Wiggle-matching* wordt vaak toegepast op een stuk hout dat niet met dendrochronologie dateerbaar is. De jaarringen van zo'n stuk hout vormen wel een chronologie, maar zijn in dendrochronologisch opzicht 'zwevend'. Een serie ^{14}C -metingen vormt dan in feite een stukje ijkgrafiek dat aan de 'echte' ijkgrafiek kan worden aangepast.

Het bekendste voorbeeld van *wiggle-matching* in de Nederlandse archeologie is het 'Kasteel van Amstel'. Een houtmonster, afkomstig van hout uit de fundering, werd hier zowel met dendrochronologie als met ^{14}C -analyse gedateerd. Beide dateringen werden vervolgens vergeleken. De resultaten van monster NZK9 zijn opgenomen in figuur 4.5. Hierin is het relevante stuk van de ijkgrafiek getekend. De ^{14}C -meetresultaten van scheepshout dat in de fundering was verwerkt, zijn aangegeven als rechthoeken, en wel op de plek waar de beste aanpassing van de ijkgrafiek is gevonden (dit kan wiskundig worden bepaald). De zijden van de rechthoeken geven de fouten aan: verticaal de ^{14}C -meetfouten, horizontaal het aantal jaarringen van het houtmonster. Dit is voor het spinthout 24 ringen; voor alle overige monsters 10 ringen. We moeten ons echter wel realiseren dat ook de ijkpunten een resolutie hebben van 10 kalenderjaren. Het einde van het spinthout komt overeen met het rechter uiteinde van de rechter (jongste) rechthoek. Voor NZK9 is dit 1248 calAD. De veldatum, die met behulp van de dendrochronologie werd bepaald, is 1245 AD. Deze resultaten komen onderling dus uitstekend overeen.²⁹ Op deze manier (met een serie onderling gerelateerde monsters) kunnen 'zwevende' houtmonsters nauwkeurig worden gedateerd - nauwkeuriger dan met een enkele ^{14}C -datering van hout mogelijk zou zijn.

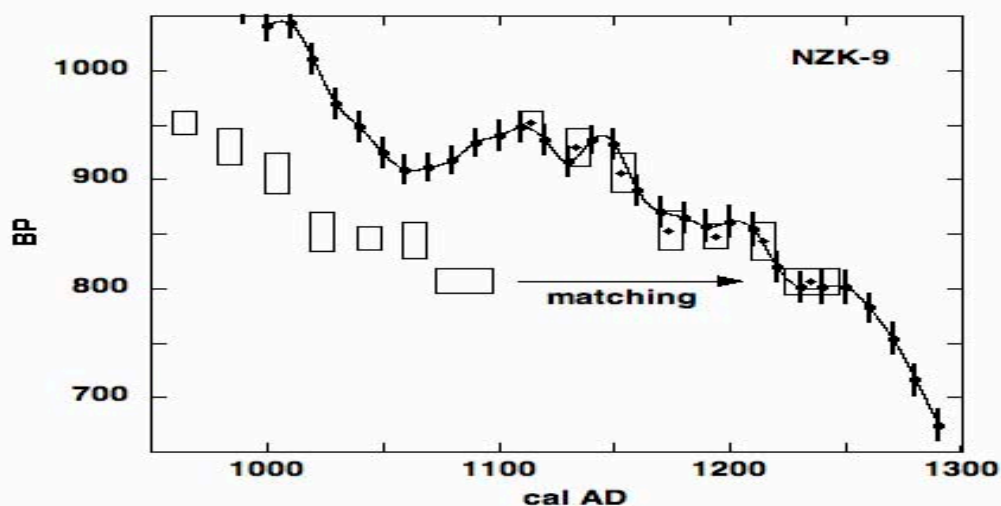


Fig. 4.5: Wiggle-matching van de serie ^{14}C -dateringen aan hout van monster NZK9 (het 'Kasteel van Amstel'). De serie ^{14}C -dateringen wordt langs de kalender-as geschoven tot de beste 'match' aan de ijkgrafiek is verkregen.

Een waarschuwing is echter op zijn plaats. Ten eerste is er per meting veel hout nodig (minstens 20 gram), ten tweede moet de ^{14}C -meting zo nauwkeurig mogelijk worden gedaan (dat wil zeggen gedurende een ongewoon lange meettijd), ten derde moet het aantal

²⁹ Van der Plicht 1995; Van der Plicht, Jansma & Kars 1995.

jaarringen tussen kern en spint voldoende zijn en tenslotte dient men zich ervan bewust te zijn dat de nauwkeurigheid van de ijkgrafiek zelf niet oneindig is.³⁰ Behalve voor jaarringen in hout is *wiggle-matching* ook mogelijk voor sedimenten en veenpakketten. De diepte in een boorkern is immers ook een maat voor de ouderdom. Als de sedimentatie- of groeisnelheid een (min of meer) constant verloop heeft gehad, zijn in een serie ¹⁴C-dateringen vaak de ¹⁴C-*wiggles* te herkennen als functie van de diepte. We hebben dan weer een zwevend stukje ijkgrafiek, dat kan worden aangepast aan de 'echte' ijkgrafiek. Dit is wel gecompliceerder dan met jaarringen in hout. Bij jaarringen is het duidelijk dat bijvoorbeeld ringnummer 1 en ringnummer 100 een eeuw verschillen in kalendertijd; in een boorkern is tussen dieptes van bijvoorbeeld 1 cm en 100 cm de afstand in kalendertijd echter onbekend. Een serie ¹⁴C-jaarringmetingen hoeven we alleen maar net zo lang van links naar rechts te schuiven tot we een goede aanpassing hebben aan de ijkgrafiek; voor een serie ¹⁴C-metingen als functie van de diepte geldt dit ook, maar in dat geval moet ook de diepteschaal worden aangepast aan de kalender-as. Met andere woorden: de sedimentatiesnelheid moet bepaald worden. Een dergelijke *wiggle-match* heeft dus twee parameters, terwijl dat er bij jaarringen slechts één is. In werkelijkheid zijn er vaak nog meer parameters: zo kunnen er hiaten zijn, de groeisnelheid hoeft niet lineair te zijn in de tijd en er kunnen reservoir effecten optreden. Op deze plaats gaan we hier niet verder op in, maar verwijzen we naar de (uitgebreide) literatuur.³¹

4.3: 'Time width'

Bij het ijkken van ¹⁴C-dateringen dient men rekening te houden met de *time width*, oftewel de eigen leeftijd van monstermateriaal. Het aantal jaarringen van de ijkgrafiek en de spreiding in jaren van het ¹⁴C-monster moeten idealiter dezelfde zijn, oftewel: het monster en de ijkgegevens moeten dezelfde groeiperiode beslaan. Bijvoorbeeld: zaden zijn enkeljarig; een veenmonster van 1 cm dik kan daarentegen 5-30 jaar beslaan. Voor een uitgebreide discussie hierover verwijzen we naar de publicatie van Mook.³²

De internationaal aanbevolen ijkgrafiek INTCAL04 is tienjarig. Voor bepaalde tijdsintervallen bestaan er echter ijkgrafieken met een betere resolutie. Er is een enkeljarige curve voor de periode 1510-1954 AD³³ en een curve met een resolutie van twee tot drie jaar voor 3900-1900 BC.³⁴ Deze gegevens zijn uiteraard wel gebruikt voor de constructie van INTCAL04. Deze ijkgrafieken met hoge resolutie kunnen op hun beurt weer worden afgevlakt.³⁵

4.4: Sequenties

De aanname bij ijkking is dat elk jaartal normaal gesproken een even grote waarschijnlijkheid heeft. Vaak beschikken we echter over aanvullende informatie, zoals de sequentie (openvolging) van gebeurtenissen.³⁶ In dat geval (dat wil zeggen: als de volgorde van de gedateerde gebeurtenissen bekend is) veranderen de geijkte waarschijnlijkheidsverdelingen.³⁷ Een nieuwe ontwikkeling in de ijkproblematiek is de zgn. Bayesian analyse: een statistische methode waarmee deze aanvullende informatie kan worden doorberekend. Hierbij is het van groot belang dat de relatie tussen de ¹⁴C-gebeurtenis (zie § 6) en de gebeurtenissen die men wil dateren bekend is.³⁸ Voor een spraakmakend voorbeeld wordt verwezen naar het gezamenlijke project van Bruins en Van der Plicht, waarbij voor Tel Rehov (Israël) een goed gedefinieerde *stratified sequence* onder strikte kwaliteitscontrole werd gedateerd met een resolutie van slechts enkele decennia.³⁹

³⁰ Ook de ijkgrafiek is immers het resultaat van een serie (precisie-)metingen aan dendrochronologisch gedateerd hout.

³¹ Van Geel *et al.* 1998; Kilian, Van Geel & Van der Plicht 2000; Speranza, Van der Plicht & Van Geel 2000; Mauquoy *et al.* 2002; 2004; Blaauw *et al.* 2003; 2004; Bakker 2003; Van der Plicht *et al.* 2004.

³² Mook 1983.

³³ Stuiver & Braziunas 1993.

³⁴ Vogel & Van der Plicht 1993.

³⁵ Törnqvist & Bierkens 1994.

³⁶ *Wiggle-matching* is in feite een specifieke vorm van sequentie.

³⁷ Bronk Ramsey 1998.

³⁸ Van Strydonck *et al.* 1999.

³⁹ Bruins, Van der Plicht & Mazar 2003; Bruins *et al.* 2005.

5 RESERVOIREFFECTEN

In organische monsters is de oorspronkelijke ^{14}C -activiteit over het algemeen relatief gemakkelijk vast te stellen omdat de organische verbinding een directe (fotosynthese) of bijna directe (organisch voedsel) relatie heeft met atmosferische CO_2 . Hierin is het ^{14}C -gehalte, via de ijkgrafiek, bekend. Anders ligt het bij anorganische verbindingen, zoals het koolzuursysteem opgelost in water en vormen van kalk. Er is hier over het algemeen sprake van een gecompliceerde relatie met de atmosferische CO_2 .⁴⁰

De geochemische anorganische koolstofkringloop is schematisch weergegeven in figuur 4.6. De ^{14}C -getallen (activiteit ^{14}a) in deze figuur zijn *niet* gecorrigeerd voor fractionering naar $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ (zie hieronder). De opgeloste anorganische koolstof in zeewater is (min of meer) in evenwicht met atmosferische CO_2 . De in het oppervlaktewater gevormde kalk sedimenteerde en vormde in de loop van de geologische tijdschaal grote kalkafzettingen die later als gebergten op de continenten voorkomen. Door erosie, wind en rivieren verspreid deze fossiele, mariene kalk zich over de aarde en wordt dan ook in vrijwel alle bodems aangetroffen.

Het plantendek bevat koolstof dat direct is afgeleid uit atmosferische CO_2 . Door wortelademhaling of ontleding wordt hieruit in de bodem CO_2 gevormd die oplost in infiltrerend regenwater, de (fossiele, mariene) bodemkalk bereikt en deze oplost. Het resultaat is dat grondwater anorganische koolstof bevat. Via rivierafvoer komt deze anorganische koolstof in estuaria en kustwateren terecht, waarna de kringloop is gesloten. De isotopensamenstelling is inmiddels nogal veranderd; aan het ^{14}C -gehalte kunnen we dat echter niet waarnemen, omdat hierbij ook de factor tijd en dus radioactief verval een rol heeft gespeeld. Het stabiele isotoop ^{13}C geeft hierover echter belangrijke informatie.

Kalkmonsters (schelpen)

In de oceanen (en ook in de Noordzee) treedt het zgn. reservoir-effect op. Dat wil zeggen dat ^{14}C -analyse van mariene organismen (bijv. schelpen) een datering oplevert die 400 jaar ouder is dan van gelijktijdig levende terrestrische organismen. Dit wordt veroorzaakt door het feit dat oud en diep oceaankwater regelmatig uit de diepzee aan de oppervlakte komt, zodat de Noordzee wat koolstof betreft bestaat uit gemengd oud en recent water. De schijnbare ouderdom van oppervlakte-zeewater heeft dezelfde invloed op in dit water geproduceerde organische stof en op de dieren die hierin leven. De correctie van 400 jaar staat bekend als de correctie voor het 'reservoir-effect'.

Uit figuur 4.6 blijkt dat bij een isotopenfractionering van 8‰ tussen atmosferische CO_2 en zeewater-koolstof de ^{14}C -activiteit ^{14}a van het laatste een factor twee (dus 1,6%) groter moet zijn dan het eerste - met andere woorden: ca. 105% moet bedragen. In de Noordzee is het ^{14}C -gehalte echter 100% en dat is toevallig gelijk aan dat van de landplanten. De consequentie is dat hiervoor een correctie van 5% moet plaatsvinden. Dit geldt als de ^{14}C -waarden zijn gecorrigeerd naar $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ (dus: de conventionele definitie). Maar deze 5% is equivalent aan het verminderen van de gemeten ouderdom met 400 jaar - toevallig ook de waarde van het reservoir-effect! Als er geen correctie plaatsvindt (wat volgens de conventie dus eigenlijk niet mag) hoeft er dus geen correctie van 400 jaar plaats te vinden.

In zoet (rivier)water worden waarden voor $^{13}\delta$ en ^{14}a waargenomen van resp. -12 tot -14 ‰ en 60 tot 85% (zie fig. 4.6). Hetzelfde geldt natuurlijk voor kalken die zijn afgezet in deze types water. Op zijn minst kan men aan de ^{13}C -gehalten van de kalkafzettingen zien dat er sprake is van een zoetwaterkalk en dus van een niet eenvoudig te accepteren ^{14}C -ouderdom. Ook bij zoet water is er dus sprake van een reservoir-correctie. Deze is echter aanzienlijk groter dan de mariene correctie voor het reservoir-effect (nl. 1300 jaar; zie onder Paleodieet). Voor estuariene kalken kan de oorspronkelijke ^{14}C -activiteit van het water en de daarin gevormde kalk worden berekend uit een lineaire mengvergelijking voor $^{13}\delta$ en ^{14}a .⁴¹

⁴⁰ Voor een volledige verhandeling, zie Mook 2000.

⁴¹ Mook 2000.

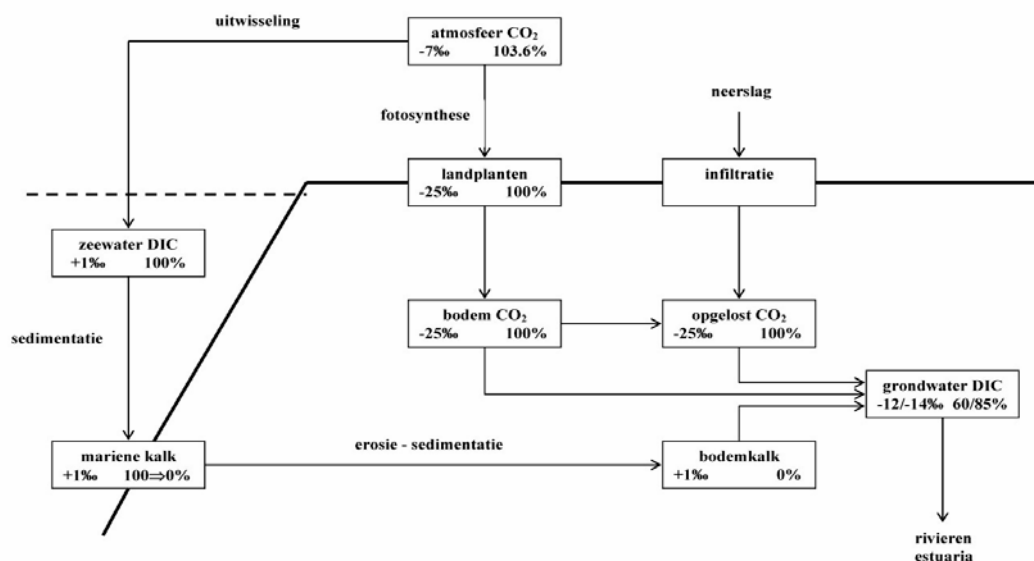


Fig. 4.6: De anorganische koolstofkringloop.

DIC = Dissolved Inorganic Carbon. In de rechthoeken staat links onder telkens het ¹³C-gehalte in ¹³δ (‰) vermeld, rechts onder de ¹⁴C-activiteit ¹⁴a (%).

Paleodieet

Mariene schelpen vertonen een reservoir-effect van 400 jaar. De schijnbare ouderdom van oppervlakte-zeewater heeft dezelfde invloed op in dit water geproduceerde organische stof en op de dieren die hierin leven, zoals vissen. Ook in rivieren is sprake van een reservoir-correctie voor bijvoorbeeld riviervis. Bij een ¹⁴a-waarde van 85% heeft een (verse) vis een schijnbare ouderdom van ca. 1300 jaar ten opzichte van het terrestrische / atmosferische reservoir.⁴²

Dergelijke effecten zijn ook aangetoond voor zoogdieren (waaronder de mens). Als het dieet voor een aanzienlijk gedeelte uit marien of fluviatiel voedsel (vis) bestaat, treedt ook hier een reservoir-effect op voor ¹⁴C. Dit is waargenomen in collageen (de voor ¹⁴C dateerbare fractie van botmateriaal). Een ¹⁴C-datering van botmonsters waarvan de sterfdatum bekend is heeft dit aangetoond voor zeehonden, ijsberen, visotters en Eskimo's. Bij hen is sprake van een volledig marien dieet; alle dateringen laten een reservoir-effect van 400 jaar zien. Daarnaast is de ¹³δ-waarde ca. -14‰ (voor terrestrisch collageen is dit ca. -20‰).

Nederlandse archeologen duiden het reservoir-effect ook wel aan met de term 'vis-effect'. Dit effect is minder eenvoudig vast te stellen dan het hierboven genoemde, puur mariene voedsel. We kunnen aannemen dat het reservoir-effect hier is veroorzaakt door een dieet met een combinatie van zeevis, riviervis en terrestrisch voedsel. Voor adellijke personen en bisschoppen waarvan de sterfdatum bekend is zijn significante reservoir-effecten aangetoond.⁴³

Een overtuigend bewijs voor het bestaan van reservoir-effecten is geleverd door Cook.⁴⁴ In een mesolithische vindplaats aan de Donau is menselijk skeletmateriaal aangetroffen dat doorboord was met een benen pijlpunt, die vervaardigd was uit bot van een hoefdier. Het blijkt dat het menselijk bot 300-600 ¹⁴C-jaren ouder is dan de pijlpunt.

Naast ¹⁴C en het reservoir-effect hebben de stabiele isotopen zoals ¹³δ hun eigen betekenis voor het paleodieet-onderzoek, zoals de hierboven genoemde ¹³δ-waarde voor arctische monsters (¹³δ = -14‰). Een klassiek voorbeeld dat van directe betekenis is voor de archeologie betreft de voedselovergang in pre-Columbiaans Amerika. Vóór ca. 200 AD liggen

⁴² Dat wil zeggen: ¹⁴C-analyse van de (verse) vis levert een leeftijd op die 1300 jaar ouder is dan die van gelijktijdig levende organismen uit het terrestrische en atmosferische reservoir.

⁴³ Lanting & Van der Plicht 1995-1996.

⁴⁴ Cook *et al.* 2002.

de $^{13}\delta$ -waarden van menselijke botcollageen rond -21%. Na 200 AD stijgt deze waarde echter met ca. 10%, als gevolg van de introductie van gewassen als maïs en de toenemende afhankelijkheid daarvan als voedselbron.⁴⁵ Planten zijn op basis van hun fotosynthese namelijk onder te verdelen in zgn. C3- en C4-planten, met gemiddelde $^{13}\delta$ -waarden van resp. -25 en -12‰. De meeste planten behoren tot de categorie C3; slechts een aantal planten, zoals gierst en rietsuiker, behoren tot de categorie C4.

Helaas is het niet mogelijk een simpele relatie tussen $^{13}\delta$ en de grootte van het reservoir-effect af te leiden. Toegenomen visconsumptie betekent niet automatisch een negatievere $^{13}\delta$: een mengsel van zeevis en riviervis immers resulteert in $^{13}\delta$ dat vergelijkbaar is met een terrestrisch menu. Bovendien zijn er regionale effecten: analyse van $^{13}\delta$ -gegevens voor Europa laten een trend zien van lagere waarden in Noordwest-Europa tot meer positieve waarden ver op het continent.⁴⁶

Tenslotte noemen we hier het stabiele isotoop van stikstof, ^{15}N . Het meten van $^{15}\delta$ in botcollageen levert belangrijke informatie over het 'vis-effect'. Dit is geïllustreerd in tabel 4.2.

	$^{13}\delta$	$^{15}\delta$	^{14}C -reservoir
planten C3	-21	+5	0
vlees herbivoren C3	-18	+8	0
planten C4	-7	+5	0
marien voedsel	-13	+18	400
vis rivieren	-24	+16	1500-2500
vis meren	-20	+16	500-1500

Tabel 4.2: Overzicht van $^{13}\delta$, $^{15}\delta$ en het reservoir-effect van verschillende soorten organisch materiaal.

Migratie

Een combinatie van $^{13}\delta$, $^{14}\delta$ en $^{15}\delta$ maakt het mogelijk uitspraken te doen over het paleodieet en mogelijk ook over migraties.⁴⁷ Dit laatste is mogelijk door isotopenconcentraties van bot en gebit met elkaar te vergelijken. Tand en kiezen behouden de isotopenwaarden uit de kindertijd en zijn dus representatief voor de geboortestreek; botten hebben een gemiddelde isotopenwaarde die overeenkomt met de plek waar men de laatste jaren heeft gewoond. Een aansprekend voorbeeld is het isotopenonderzoek aan de ijsmummie (Ötzi) die in 1991 in de Alpen is gevonden.⁴⁸

(Water)planten

Ook planten kunnen een reservoir-effect vertonen. Het betreft dan planten die koolstof niet rechtstreeks uit de atmosfeer betrekken, zoals sommige waterplanten. Voor details verwijzen we naar de literatuur.⁴⁹

6 DE KWALITEIT VAN ^{14}C -DATERINGEN

6.1: Archeologisch gebruik van ^{14}C

De ^{14}C -methode is een meting in de tijd in fysische zin en wordt als zodanig vaak aangeduid als 'absoluut'. Dit is strikt genomen niet correct, aangezien de ^{14}C -dateringen dienen te worden geïkht naar kalenderjaren en er bovendien meetfouten zijn. ^{14}C -analyse is dus meer dan het leveren van getallen! De methode is in principe simpel, maar om er goed gebruik van te kunnen maken dient men inzicht te hebben in zowel de kracht als de beperkingen van de methode. Hieronder bespreken we een aantal elementen die kritisch zijn voor de kwaliteit van de archeologische toepassing. Voor een meer gedetailleerde uitwerking verwijzen we naar

⁴⁵ Van der Merwe & Vogel 1978.

⁴⁶ Van Klinken, Hedges & Van der Plicht 1994.

⁴⁷ Kohn 1999.

⁴⁸ Müller *et al.* 2003.

⁴⁹ Olsson 1983; Kilian, Van der Plicht & Van Geel 1995.

het rapport van de werkgroep ‘¹⁴C en archeologie’ met de veelzeggende naam ‘*What’s in a date*’.⁵⁰

6.2: ¹⁴C-gebeurtenis

Als eerste noemen we de introductie van de nieuwe term “¹⁴C-gebeurtenis”, die als volgt wordt gedefinieerd: *the isolation of some carbon-containing substance from the reservoir(s) from which the carbon was obtained*. De ¹⁴C-gebeurtenis start de ¹⁴C-klok; dat wil zeggen: vanaf dat moment vindt alleen nog het radioactieve verval plaats. Dit komt eenvoudig gezegd overeen met de dood van een biologisch organisme, maar dat is eigenlijk een oversimplificatie: organisch materiaal kan namelijk ook al vóór de dood van het organisme zelf van de atmosfeer ‘geïsoleerd’ zijn. Bijvoorbeeld: een zaadje wordt in enkele weken gevormd en geïsoleerd van de atmosfeer; een boom kan daarentegen een tijdspanne van eeuwen omvatten. Voordat een ¹⁴C-monster wordt gedateerd moet de aard van de ¹⁴C-gebeurtenis en het verband met de te dateren gebeurtenis dan ook worden begrepen. Voor archeologen is deze kennis van belang bij de datering van materialen als bot en houtskool. Menselijke botten beslaan een periode van gemiddeld tien jaar;⁵¹ haardvuren bestaan in praktijk vaak uit een mengsel van hout en fossiele (dus geen ¹⁴C bevattende) steenkool.

Overwegingen hierbij zijn aldus: wat is de te dateren archeologische of menselijke gebeurtenis; kan de gewenste ouderdom met de ¹⁴C-methode worden bepaald; wat is de ¹⁴C-gebeurtenis voor elk van de materialen; wat is het verband tussen de ¹⁴C-gebeurtenis en de archeologische gebeurtenis; voldoet het materiaal waarvoor de ¹⁴C-gebeurtenis is vastgesteld aan de eisen die aan een datering worden gesteld? Het bekendste probleem in dit verband is het ‘oud hout effect’. Hout dat is gebruikt (of hergebruikt) bij de constructie van een gebouw kan een ¹⁴C-datering opleveren die sterk afwijkt van de te dateren gebeurtenis.⁵² De ¹⁴C-datering is daarmee niet fout; de ouderdom van het hout is simpelweg ouder dan de archeologische laag waarin het is aangetroffen. Ook bij houtskool kan overigens sprake zijn van het ‘oud hout-effect’.

Monstersselectie

Een tweede kritische component is de monstersselectie. Het monster dient de menselijke activiteit of het natuurlijk fenomeen te representeren waarvoor een datering is gewenst. Tijdens de monsternamen in het veld moet verontreiniging of menging met ongewenst materiaal worden voorkomen. De associatie met het archeologisch materiaal waarvoor de datering gezocht wordt moet helder zijn. Men moet zich realiseren dat de lagen of strata waaruit monsters worden genomen niet altijd statisch geweest zijn, maar kunnen zijn verstoord door plant, dier of mens. Dit kan migratie van koolstof of verontreiniging veroorzaken (zie ook § 3).

Verontreiniging

Onder verontreiniging wordt verstaan: de aanwezigheid van een bestanddeel in het monster dat er van oorsprong niet in aanwezig was. Indien de verontreiniging koolstof bevat, heeft dit invloed op de gemeten ¹⁴C-ouderdom (zowel naar de oude als naar de jonge kant van de tijdschaal). Een bekend voorbeeld is geconserveerd bot. Vroeger werd bot vaak geconserveerd met beenderlijm; dat wil dus zeggen: met collageen, wat ook de dateerbare fractie voor het botmateriaal is. Tegenwoordig gebruikt men daarvoor echter vaak synthetische producten, op basis van fossiele koolstof dat geen ¹⁴C bevat. In dat geval is het resultaat dat het bot als te oud wordt gemeten. De hoeveelheid verontreiniging kan soms met behulp van een eenvoudige mengvergelijking worden uitgerekend.

Ook in het veld is verontreiniging mogelijk, zoals de eerdergenoemde doorworteling (§3), humus-infiltratie, secundaire carbonaten, bioperturbatie, of door menging met ander materiaal tijdens de monsternamen.⁵³

⁵⁰ Van Strydonck *et al.* 1999.

⁵¹ Dat wil zeggen: de vervangingstijd van menselijk botcollageen is 10-20 jaar. Voor ¹⁴C-dateringen wordt doorgaans een gemiddelde veroudering van 10 jaren aangehouden.

⁵² Afhankelijk van de ouderdom van het gebruikte hout kan dit verschil zelfs eeuwen bedragen.

⁵³ Voor een meer volledige discussie verwijzen we naar Mook & Waterbolk 1985.

6.3: Voor- en nadelen van AMS en conventionele datering

De conventionele ^{14}C -methode is gebaseerd op de meting van de specifieke ^{14}C -radioactiviteit in een koolstofhoudend monster. Op basis van de eigenschappen van ^{14}C -radioactiviteit (zoals concentratie en halveringstijd) kan worden berekend dat voor het verkrijgen van een precisie in de datering van 0,5% een aantal grammen koolstof nodig is, bij een meetduur van twee dagen.⁵⁴ De AMS-methode is niet van het radioactieve verval afhankelijk, maar meet direct de ^{14}C -concentratie in het monster. Dit kan met een ca. 10^6 maal grotere efficiëntie, zodat dezelfde precisie van 0,5% binnen een uur kan worden verkregen voor een milligram koolstof.

Vergeleken met de conventionele methode heeft de AMS-methode dus het voordeel dat slechts milligrammen monstermateriaal benodigd zijn en dat de meetduur veel korter is. Daarnaast werd oorspronkelijk verwacht dat de dateringslimiet van 50.000 jaar kon worden verlegd. Voor conventionele monsters is de limiet bepaald doordat de achtergrondstraling niet verder kan worden gereduceerd met de huidige technieken. Maar de AMS is niet gevoelig voor deze straling. Testmetingen zonder monster laten inderdaad zien dat de versneller in theorie tot ouderdommen van meer dan 100.000 jaar kan komen. Maar achtergrondmonsters die een ^{14}C -monster-voorbehandeling hebben ondergaan (bijvoorbeeld antraciet, het standaard ^{14}C -achtergrondmateriaal) geven weer ca. 50.000 jaar als limiet. De reden is dat chemische / fysische voorbehandelingsmethoden niet schoon zijn tot het vereiste niveau. In de afgelopen twintig jaar heeft het grote voordeel van AMS (dat wil zeggen: kleine monsters) zich overtuigend bewezen. Intrinsiek kleine monsters zijn daarmee toegankelijk geworden voor ^{14}C datering, zoals houtskoolfragmenten, zaden, pollen, macrofossielen, aankoeksels op potten; botten met een laag collageengehalte en - recentelijk - gecremeerde botten. Daarmee is de ^{14}C -methode ook toepasbaar geworden voor artefacten die niet vernietigd mogen worden (zoals bij conventionele datering), zoals veenlijken en mummies, schilderijlijsten, textilia en antieke teksten.

Ondanks de voordelen van AMS is het een mythe dat deze methode nauwkeuriger is, of moderner en dus betrouwbaarder dan de conventionele methode. AMS bevat namelijk ook een gevaar: kleine houtskoolfragmenten kunnen mobiel zijn in de bodem zodat de context verloren gaat. Ook telt eventuele verontreiniging bij kleine monsters (AMS) relatief zwaarder dan bij de conventionele methode. Indien er voldoende materiaal beschikbaar is, wordt dan ook de voorkeur gegeven aan de conventionele methode.⁵⁵ In het algemeen is de meetnauwkeurigheid van de dateringen met AMS en de conventionele methode vergelijkbaar (in de orde van 0,5%). Hoge precisie metingen ($\leq 0,2\%$) zijn vooralsnog echter alleen mogelijk met de conventionele methode, met daarvoor speciaal ontwikkelde telbuizen.⁵⁶ Voor de telbuis is dan wel ca. 20 g materiaal nodig, zoals hout of zaden. Met AMS kunnen we slechts in de buurt komen van hoge precisie metingen, door van een monster meerdere AMS-*targets* te maken en de uitkomsten te middelen. Dit is dan tevens een check voor de reproduceerbaarheid van het laboratorium.⁵⁷

Samengevat zijn de 'gevaren' van AMS:

- het monster is een niet-representatief gedeelte van inhomogeen materiaal
- de mate van archeologische associatie kan gering zijn
- een grotere kans op contaminatie van monsters

Tenslotte een opmerking over de betekenis van dateringen: deze is namelijk onafhankelijk van de meetmethode (AMS of conventioneel). In beide gevallen worden de dateringen uitgedrukt in BP (zie §1.2). Beide meetmethoden, hoe verschillend ook, zijn dus gerelateerd aan dezelfde ^{14}C -standaard, en houden een correctie voor isotopenfractionering in naar $^{13}\delta = -25\%$ in.

⁵⁴ Mook 1984.

⁵⁵ Voor voorbeelden, zie Lanting & Van der Plicht 1993-1994.

⁵⁶ Zie bijv. De Jong, Mook & Becker 1989.

⁵⁷ Voor voorbeelden, zie Bruins, Van der Plicht & Mazar 2003; Van der Plicht & Bruins 2005.

6.4: Kwaliteitscontrole

Ondanks dat een ^{14}C -datering meetfouten heeft, is het een universele meting van de parameter 'tijd' die onafhankelijk is van culturele discussies en associatieve redeneringen. Kwaliteitscontrole is noodzakelijk om betrouwbare chronologieën te construeren. Belangrijke vormen van kwaliteitscontrole zijn regelmatige laboratorium-*intercomparisons*, meervoudige analyses van geselecteerd monstermateriaal, monstersselectie, archeologische associatie en monstergrootte (d.w.z. conventioneel of AMS).

Met *intercomparison* wordt bedoeld dat dezelfde monsters worden gedateerd door verschillende laboratoria. Het primaire doel daarvan is het toetsen van de vergelijkbaarheid van meetresultaten. Dit gebeurt zowel door monsters met een bekende ouderdom als 'blind'. Op deze wijze worden de monster-voorbehandeling en de meetprocedures gecontroleerd (mits het materiaal een homogene samenstelling heeft) en kunnen eventuele fouten in het laboratorium worden opgespoord. De laatste *intercomparison* is FIRI (*Fourth International Radiocarbon Intercomparison*).⁵⁸

Intercomparisons vinden plaats in een geselecteerd aantal laboratoria die aan de ijkgrafiek werken (Groningen, Heidelberg, Pretoria, Belfast, Seattle en Tucson). Vooral metingen met hoge precisie aan dendrochronologisch gedateerd hout, waaruit de ijkgrafiek is opgebouwd, worden onderling vergeleken. In Groningen worden daarnaast bij elke AMS-*batch* zgn. werkstandaarden mee gemeten. Dit zijn monsters waarvan de ^{14}C -ouderdom bekend is, maar die als onbekende monsters worden behandeld. De meetresultaten over langere tijd vormen een interne kwaliteitscontrole. Een grote hoeveelheid van dit materiaal wordt geprepareerd en eveneens gemeten door het conventionele laboratorium, wat een extra interne controle oplevert. Dergelijke vormen van kwaliteitscontrole zijn cruciaal voor het beantwoorden van specifieke chronologische vraagstellingen.⁵⁹

7 SLOTPARAGRAAF

7.1: Nieuwe ontwikkelingen

De nieuwe ontwikkelingen in de ^{14}C -methode die hierboven zijn besproken worden hieronder nog eens puntsgewijs samengevat. Sommige daarvan zijn spectaculair, en ontwikkeld in nauwe samenhang met de archeologie:

- de volledige integratie van de AMS-techniek (§ 2.1)
- de mogelijkheid voor dateren van gecremeerd bot (§ 3)
- de ijking van ^{14}C -dateringen is uitgebreid tot 26.000 jaar geleden (§ 1.3)
- het dateren van hoge-resolutie sequenties en *wiggle-matching* levert een unieke bijdrage aan de archeologie (§ 4.2 en 4.4)
- de ijking van ^{14}C -dateringen vanaf 26.000 jaar geleden is (nog) niet mogelijk, maar er is inmiddels wel een aantal unieke meetseries beschikbaar met informatie over natuurlijke ^{14}C -variëaties (§ 1.4).

7.2: Oude en nieuwe onderzoeksvragen

Hieronder worden een aantal nieuwe en oude onderzoeksprojecten en -vragen met betrekking tot ^{14}C en archeologie genoemd.

Megafauna, klimaatveranderingen en migraties

Er zijn inmiddels *pilotstudies* verricht van ^{14}C -datering van mammoeten, rendieren, e.d. uit de Noordzee.⁶⁰ Daarnaast is een programma gestart voor dateringen van in de Noordzee opgevisst bewerkt bot (veelal mesolithisch).⁶¹ Op initiatief van de auteur worden van deze botten sinds kort ook de stabiele isotopen (^{13}C en ^{15}N) gemeten. Het doel daarvan is inzicht te

⁵⁸ Voor het volledige rapport van de bevindingen van FIRI, zie Scott 2003.

⁵⁹ Een illustratief voorbeeld is de bovengenoemde datering van Tel Rehov (Israël) door Van der Plicht en Bruins (2005).

⁶⁰ Mol *et al.* 2005.

⁶¹ Glimmerveen *et al.* 2004.

verkrijgen in (mogelijke) klimaatveranderingen en migraties. Behalve voor de monsters uit de Noordzee geldt dit ook voor de megafauna uit Siberië.

Archeozoölogie

Om dezelfde redenen zijn *pilotstudies* gestart naar de stabiele isotopen in botmateriaal van 'Nederlandse' elanden uit de depots (samenwerking Van der Plicht, Prummel en Lanting) en *idem* van visotters uit Hardinxveld (samenwerking Van der Plicht en Van Kolfschoten).

Paleolithicum

Voor dateringen >26.000 BP is geen ijking mogelijk. Bijvoorbeeld: de grotschilderingen van Chauvet dateren van 31.000 of 38.000 jaren geleden, afhankelijk van de ijkgrafiek die wordt gebruikt. Verder zijn grote fluctuaties in het natuurlijke ^{14}C -gehalte niet uitgesloten, wat kunstmatige effecten kan veroorzaken in bijvoorbeeld verdelingen van mammoetdateringen als functie van de (^{14}C -)tijd. In dit kader is het van belang dat er nieuwe gegevens voor de ijking van de ^{14}C -tijdschaal worden verkregen. Daarvoor is materiaal nodig dat zowel met ^{14}C kan worden gedateerd als met een daarvan onafhankelijke methode (zoals OSL).

Dieet en migraties

Naast ^{14}C staan de stabiele isotopen ^{13}C en ^{15}N sterk in de belangstelling vanwege vragen naar dieet en migratie (zie § 5, paleodieet). Hetzelfde geldt voor een aantal isotopen die hier niet zijn genoemd (zoals ^2H , ^{18}O en ^{87}Sr).⁶²

Historische dateringen

^{14}C -dateringen uit de historische periode zijn van bijzondere aard. Indien men de ^{14}C -dateringen vergelijkt met historische gegevens is ^{14}C veelal irrelevant vanwege de resolutie in de tijd. Maar relatieve dateringen kunnen van belang zijn voor het ordenen van voorwerpen of gebeurtenissen en voor het vergelijken van mogelijke interpretaties. Bijvoorbeeld: gebeurtenissen die bekend zijn uit schriftelijke bronnen (zoals veldslagen) kunnen worden vergeleken met materiaal waarvan een relatie met de ^{14}C -gebeurtenis kan worden aangenomen. In feite levert de ^{14}C -methode niet alleen een datering, maar geeft het ook een indicatie voor de mate van waarschijnlijkheid dat een voorwerp is gerelateerd aan een historische gebeurtenis (*event*).⁶³

Dendrochronologie

Verbetering van de resolutie van de ijkgrafiek voor specifieke tijdstrajecten is wenselijk. De resolutie van de ijkgrafiek INTCAL04 is tien jaar. Alleen voor de laatste 440 jaar (vóór 1950) is een jaarlijkse resolutie beschikbaar.⁶⁴ Voor het derde/vierde millennium BC is een hoge resolutiecurve (ca. drie jaar) beschikbaar.⁶⁵ Betere resolutie is vereist voor o.a. de eerste eeuwen AD. De ijkgrafiek loopt hier enigszins vlak, zodat ijking van een enkel ^{14}C -monster een grote onzekerheid in kalenderjaren oplevert. *Wiggle-matching* van hout levert betere dateringen op als hout niet te dateren is met dendrochronologie - bijvoorbeeld als het geen eikenhout is, of als er niet voldoende jaarringen in het monster aanwezig zijn (dit laatste is echter ook een complicerende factor bij het *wiggle-matchen*).

Verder wordt er gewerkt aan de uitbreiding van de ^{14}C -ijkgrafiek met behulp van de dendrochronologie. In Japan zijn bomen gevonden met ^{14}C -ouderdommen van ca. 14.000 en ca. 19.000 BP. Deze vormen vooralsnog alleen een 'zwevende' chronologie.

*Optical Stimulated Luminescence (OSL)*⁶⁶

De dateringsmethoden ^{14}C en OSL kunnen elkaar aanvullen in daarvoor geëigende projecten. Voor het oudste ^{14}C -dateringsbereik (25.000-50.000 BP) kan OSL een bijdrage leveren aan het verbeteren van de ijkgrafiek.⁶⁷ Dit geldt mogelijk ook voor het jonge deel van de tijdschaal (de laatste twee tot drie eeuwen) waarvoor het gebruik van de ^{14}C -methode problematisch is vanwege de grote fluctuaties in het natuurlijke ^{14}C -gehalte in de atmosfeer (afgezien van

⁶² Müller *et al.* 2003.

⁶³ Voor aansprekende voorbeelden, zie Van Strydonck 1997.

⁶⁴ Stuiver & Braziunas 1993.

⁶⁵ Vogel & Van der Plicht 1993.

⁶⁶ Voor uitgebreide bespreking van de grondbeginselen van OSL en de toepassing ervan in de archeologie, zie het NOaA-hoofdstuk 'Luminescentiedatering' door J. Wallinga.

⁶⁷ Een ijkgrafiek is immers gebaseerd op een vergelijking tussen ^{14}C -dateringen en dateringen die via een andere methode verkregen zijn.

wiggle-matching). Wellicht is dit ook mogelijk voor de grote *wiggles* rond het Hallstatt-plateau (800-400 BC; zie § 4.2).

Paleoklimaat

Via wiggle-match dating is een samenhang gepostuleerd tussen veranderingen in de ecologie van hoogveen (vernatting), de archeologie (bewoningsfasen), isotopen (toename natuurlijk ¹⁴C-gehalte) en klimaat (zonne-activiteit).⁶⁸ Dit is een unieke ontmoeting tussen diverse disciplines (dendrochronologie, archeologie, isotopenfysica, klimaatonderzoek en paleo-ecologie), met een aanzienlijke spin-off.

Mediterrane archeologie/de Levant

Nieuwe dateringen van materiaal uit de IJzertijd en de Bronstijd voor enkele sleutelsites in de Levant (Israël, Egypte, maar ook het mediterrane gebied⁶⁹) doen vermoeden dat de klassieke chronologieën in oudere richting moeten worden opgeschoven.

7.3: Problemen

Het Groninger ¹⁴C-laboratorium is het enige laboratorium ter wereld waar met beide meettechnieken (AMS en conventioneel) wordt gewerkt. Het voortbestaan van het conventionele laboratorium is echter in gevaar als gevolg van (aangekondigde) bezuinigingen. De conventionele methode is en blijft nodig vanwege de unieke hoge precisie (10-15 BP) die kan worden bereikt voor grote monsters. In het bijzonder geldt dit voor eenjarige monsters (zoals zaden). Een dergelijke precisie is nodig waar een zeer preciese chronologie vereist is (dat wil zeggen met een nauwkeurigheid van enkele tientallen jaren, ofwel *decadal resolution*)⁷⁰ en voor het werk aan de ijkgrafiek (het zo nauwkeurig mogelijk meten van grote monsters hout).⁷¹ De nauwkeurigheid van AMS-metingen is vooralsnog beperkt tot ca. 30 BP.

⁶⁸ Van Geel *et al.* 1998.

⁶⁹ Monsters gerelateerd aan Thera/Santorini zijn in behandeling.

⁷⁰ Bijvoorbeeld Bruins, Van der Plicht & Mazar 2003.

⁷¹ Bijvoorbeeld De Jong, Mook & Becker 1989; Van der Plicht, Jansma & Kars 1995.

Literatuur

Aerts-Bijma, A.T., J. van der Plicht & H.A.J.Meijer 2001: Automatic AMS sample combustion and CO₂ collection, *Radiocarbon* 43, 293-298.

Aerts, A.T., J. van der Plicht, J.N. Lanting & A.L.Brindley 2001: Radiocarbon dates on cremated bones from Sanaighmhar Waren, Islay, *Antiquity* 75, 485-486.

Aitken, M.J., 1990: *Science based dating in archaeology*, London.

Bayliss, A., G. McCormac & J. van der Plicht 2004: An illustrated guide to measuring radiocarbon from archaeological samples, *Physics Education* 39:2, 137-144.

Bakker, R., 2003: *The emergence of agriculture on the Drenthe Plateau – a palaeobotanical study supported by high resolution ¹⁴C dating*, Bonn (Archäologische Berichte 16).

Blaauw, M., G.B.M. Heuvelink, D. Mauquoy, J. van der Plicht & B. van Geel 2003: A numerical approach to ¹⁴C wiggle match dating of organic deposits, *Quaternary Science Reviews* 22, 1485-1500.

Blaauw, M., B. van Geel, D. Mauquoy & J. van der Plicht 2004: ¹⁴C wiggle match dating of peat deposits: advantages and limitations, *Journal of Quaternary Science* 19, 177-181.

Bond, G., B. Kromer, J. Beer, R. Muscheler, M.N. Evans, W. Showers, S. Hoffmann, R. Lotti-Bond, I. Hajdas & G. Bonani 2001: Persistent solar influence on North Atlantic climate during the Holocene, *Science* 294, 2130-2136.

Borg, K. van der, C. Alderliesten, A.F.M. de Jong, A. van den Brink, A.P. de Haas, H.J.H. Kersemaekers & J.E.M.J. Raaymakers 1997: Precision and mass fractionation in ¹⁴C analysis with AMS, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*123, 97-101.

Bowen, R., 1988: *Isotopes in the earth sciences*, London.

Bowman, S., 1990. *Radiocarbon dating - interpreting the past*, London (British Museum Publications).

Bronk Ramsey, C., 1998: Probability and dating, *Radiocarbon* 40, 461-474.

Bruins, H.J., J. van der Plicht & A. Mazar 2003: ¹⁴C dates from Tel Rehov: Iron Age chronology, Pharaohs and Hebrew kings, *Science* 300, 315-318.

Bruins, H.J., J. van der Plicht, A. Mazar, C. Bronk Ramsey & S.W. Manning 2005: The Groningen Radiocarbon series from Tel Rehov-OxCal Bayesian computations for the Iran IB-IIA boundary and Iran IIA destruction events, in: *Radiocarbon dating and the Iron Age of the Southern Levant: the Bible and Archaeology today*, T.E. Levy & T. Higham (eds) (Equinox Publishing), 271-293.

Cook, G.T., C. Bonsall, R.E.M. Hedges, K. McSweeney, V. Boronean, L. Bartosiewicz & P.B. Pettitt 2002: Problems of dating human bones from the Iron Gates, *Antiquity* 76, 77-85.

Dehling, H., & J. van der Plicht 1993: Statistical problems in calibrating radiocarbon dates, *Radiocarbon* 35, 239-244.

Geel, B. van, J. van der Plicht, M.R. Kilian, E.R. Klaver, J.H.M. Kouwenberg, H. Renssen, I. Reynaud-Farrera & H.T. Waterbolk 1998: The sharp rise of $\Delta^{14}\text{C}$ ca. 800 cal BC: possible causes, related climatic connections and the impact on human environments, *Radiocarbon* 40, 535-550.

Glimmerveen, J., D. Mol, K. Post, J.F.W. Reumer, J. van der Plicht, J. de Vos, B. van Geel, G. van Reenen & J.P. Pals 2004. The North Sea project: The first paleontological, palynological and archaeological results, in: N.C. Fleming (ed.), *Submarine prehistoric archaeology of the North Sea* (CBA Research Report 141), 43-52.

Godwin, H., 1962: Half life of radiocarbon, *Nature* 195, 984.

Grootes, P.M., 1977: *Thermal diffusion isotopic enrichment and Radiocarbon dating beyond 50000 years BP*, Groningen (dissertatie Universiteit Groningen).

Hughen, K.A., M.G.L. Baillie, E. Bard, J.W. Beck, C.E. Buck, K. Cutler, P.E. Damon, M. Friedrich, T.P. Guilderson, B. Kromer, F.G. McCormac, C. Bronk Ramsey, P.J. Reimer, R.W. Reimer, S. Remmele, J.R. Southon, M. Stuiver, J. van der Plicht & C.E. Weyhenmeyer 2004: Extension and revision of the radiocarbon calibration dataset: part 2. IntCal04 26.0-12.4 ka calBP, *Radiocarbon* 46, 1059-1086.

Jong, A.F.M. de, W.G. Mook & B. Becker 1989: Corrected calibration of the radiocarbon time scale, 3904-3203 cal BC, *Radiocarbon* 31:2, 201-210.

Kilian, M.R., J. van der Plicht & B. van Geel 1995: Dating raised bogs: new aspects of AMS ^{14}C wiggle matching, a reservoir effect and climatic change, *Quaternary Science Reviews* 14, 959-966.

Kilian M.R., B. van Geel & J. van der Plicht 2000: ^{14}C AMS wiggle matching of raised bog deposits and models of peat accumulation, *Quaternary Science Reviews* 19, 1011-1033.

Kitagawa, H., & J. van der Plicht 1997: Enrichment of sub-milligram size carbon sample, *Nuclear Instruments and Methods B* 123, 218-220.

Kitagawa, H., & J. van der Plicht 1998: Atmospheric radiocarbon calibration to 45.000 yr BP: Late Glacial fluctuations and cosmogenic isotope production, *Science* 279, 1187-1190.

Kitagawa H., & J. van der Plicht 2000: Atmospheric radiocarbon calibration from Lake Suigetsu laminated sediments, *Radiocarbon* 42:3, 369-380.

Klinken, G.J. van, R.E.M. Hedges & J. van der Plicht 1994: Bone $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios reflect (palaeo-)climatic variations, *Geophysical Research Letters* 21, 445-448.

Kohn, M.J. 1999: You are what you eat, *Science* 283, 335-336.

Lanting J.N., & J. van der Plicht 1993-1994: ^{14}C -AMS: pros and cons for archaeology, *Palaeohistoria* 35/36, 1-12.

Lanting J.N., & J. van der Plicht 1995-1996: Wat hebben Floris V, skelet Swifterbant en visotters gemeen? *Palaeohistoria* 37/38, 491-519.

Lanting, J.N., A.T. Aerts-Bijma & J. van der Plicht 2001: Dating cremated bones, *Radiocarbon* 43, 249-254.

Le Clercq, M., & J. van der Plicht 1998: New ^{14}C reference materials with activities of 15 and 50 pMC, *Radiocarbon* 40:1, 295-297.

Libby, W.F., 1955: *Radiocarbon dating*, Chicago.

Longin, R., 1970: Extraction du collagène des os fossils par leur datation par la méthode du carbone 14, Lyon (dissertatie Universiteit Lyon).

Mauquoy, D., B. van Geel, M. Blaauw & J. van der Plicht 2002: Little Ice Age climatic changes driven by changes in solar activity? *The Holocene* 12, 1-6.

Mauquoy, D., B. van Geel, M. Blaauw, A.O.M. Speranza & J. van der Plicht 2004: Changes in solar activity and Holocene climate shifts derived from ^{14}C wiggle-matched dated peat deposits. *The Holocene* 14, 45-52.

Mazar, A., H.J. Bruins, N. Panitz-Cohen & J. van der Plicht 2005: Ladder of time at Tel Rehov: stratigraphy, context, pottery and radiocarbon dates, in: *Radiocarbon dating and the Iron Age of the Southern Levant: the Bible and Archaeology today*, T.E. Levy & T. Higham (eds) (Equinox Publishing), 193-255.

Merwe, N.J. van der, & J.C. Vogel 1978: ^{13}C content of human collagen as a measure of prehistoric diet in Woodland North America, *Nature* 276, 815-816.

Mol, D., A. Tikhonov, J. van der Plicht, R.D. Kahlke, R. De Bruyne, B. van Geel, J.P. Pals, C. de Marliave & J.F.W. Reumer 2006: Results of the Cerpolex/Mammuthus expeditions on the Taimir peninsula, arctic Siberia, Russian federation, *Quaternary International* 142-143, 178-185.

Mook, W.G., 1983: ^{14}C calibration curves depending on sample time-width, in: W.G. Mook & H. Tj. Waterbolk (eds.), *Proceedings of the Groningen symposium on ^{14}C and archaeology* (PACT Publications 8), 517-525.

Mook, W.G., 1984; Archaeological and geological interest in applying ^{14}C AMS to small samples, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 5, 297-302.

Mook, W.G. 1986: Business meeting, *Radiocarbon* 28, 799.

Mook, W.G. (ed.) 2000: *Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications*, Paris (UNESCO/IAEA Series, IHP Technical Documents in Hydrology).

Mook, W.G., & J. van der Plicht 1999: Reporting ^{14}C activities and concentrations, *Radiocarbon* 41, 227-239.

Mook, W.G. & H.J. Streurman 1983: Physical and chemical aspects of radiocarbon dating. *PACT Publications* 8, 31-55.

Mook, W.G., & H.T. Waterbolk 1985: *Radiocarbon Dating*, Strasbourg (Handbook for Archaeologists 3).

Müller, W., H. Fricke, A.N. Halliday, M.T. McCulloch & J.A. Wartho 2003: Origin and migration of the alpine iceman, *Science* 302, 862-866.

Olsson, I.U., 1983: Dating of nonterrestrial materials, in: W.G. Mook & H. Tj. Waterbolk (eds.), *Proceedings of the Groningen symposium on ^{14}C and archaeology* (PACT Publications 8), 277-294.

Olsson, I.U. 1989: The ^{14}C method - its possibilities and some pitfalls. *PACT publications* 24, 161-177.

Plicht J. van der, 1993: The Groningen radiocarbon calibration program, *Radiocarbon* 35, 231-237.

Plicht, J. van der, 1995: Nogmaals 'Kasteel van Amstel' - de ^{14}C datering, *Spiegel Historiae* 7/8, 270-272.

Plicht, J. van der, 2004: Radiocarbon calibration - past, present and future, *Nuclear Instruments and Methods B* 223-224, 353-358.

Plicht, J. van der, & H.J. Bruins 2001: Radiocarbon dating in Near-Eastern Mediterranean contexts: confusion and quality control, *Radiocarbon* 43, 1155-1166.

- Plicht, J. van der, & H.J. Bruins 2005: Quality control of Groningen ^{14}C results from Tel Rehov: repeatability and intercomparison of Proportional Gas Counting and AMS, in: *Radiocarbon dating and the Iron Age of the Southern Levant: the Bible and Archaeology today*, T.E. Levy & T. Higham (eds) (Equinox Publishing), 256-270.
- Plicht, J. van der, B. van Geel, S.J.P. Bohncke, J.A.A. Bos, M. Blaauw, A.O.M. Speranza, R. Muscheler & S. Björck 2004: The Preboreal climate reversal and a subsequent solar-forced climate shift, *Journal of Quaternary Science* 19, 263-269.
- Plicht, J. van der, E. Jansma & H. Kars 1995: The 'Amsterdam Castle': a case study of wiggle matching and the proper calibration curve, *Radiocarbon* 37, 965-968.
- Plicht, J. van der, & F.G. McCormac 1995: A note on calibration curves, *Radiocarbon* 37, 963-964.
- Plicht, J. van der, & W.G. Mook 1987: Automatic radiocarbon calibration: illustrative examples, *Palaeohistoria* 29, 173-182.
- Plicht, J. van der, & W.G. Mook 1990: Calibration of radiocarbon ages by computer, *Radiocarbon* 31, 805-816.
- Plicht, J. van der, H.J. Streurman & G.R. Schreuder 1992: A new data acquisition system for the Groningen counters, *Radiocarbon* 34 (Proceedings of the 14th International Radiocarbon Conference, Tucson, may 1991), 500-505.
- Plicht, J. van der, S. Wijma, A.T. Aerts, M.H. Pertuisot & H.A.J. Meijer 2000: Status report: the Groningen AMS facility, *Nuclear Instruments and Methods B172*, 58-65.
- Plicht, J. van der, K.A. Hughen, M.G.L. Baillie, E. Bard, J.W. Beck, C.E. Buck, K. Cutler, M. Friedrich, T.P. Guilderson, B. Kromer, F.G. McCormac, C. Bronk Ramsey, P.J. Reimer, R.W. Reimer, S. Remmele, J.R. Southon, M. Stuiver & C.E. Weyhenmeyer 2004: Part3-NOTCAL04: comparison / calibration ^{14}C records 26-50 ka calBP, *Radiocarbon* 4, 1225-1238.
- Reimer, P.J., K.A. Hughen, M.G.L. Baillie, E. Bard, J.W. Beck, C.E. Buck, K. Cutler, P.E. Damon, M. Friedrich, T.P. Guilderson, B. Kromer, F.G. McCormac, C. Bronk Ramsey, R.W. Reimer, S. Remmele, J.R. Southon, M. Stuiver, J. van der Plicht & C.E. Weyhenmeyer 2004: Extension and revision of the radiocarbon calibration dataset: part 1. IntCal04 12.4-0 ka calBP, *Radiocarbon* 46, 1029-1058.
- Scott, E.M. (ed.), 2003: Radiocarbon FIRI, special issue, *Radiocarbon* 45:2.
- Speranza, A., J. van der Plicht & B. van Geel 2000: Improving the time control of the Subboreal/Subatlantic transition in a Czech peat sequence by ^{14}C wiggle-matching, *Quaternary Science Reviews* 19, 1589-1604.
- Stuiver, M. 1965: Carbon-14 content of 18th- and 19th-century wood: variations correlated with sunspot activity, *Science* 149, 533-535.
- Stuiver, M., & T.F. Braziunas 1993: Sun, ocean, climate and atmospheric CO_2 : an evaluation of causal and spectral relationships, *The Holocene* 3/4, 289-305.
- Stuiver, M., & P. Reimer 1993: Extended ^{14}C database and revised Calib 3.0 ^{14}C age calibration program, *Radiocarbon* 35:1, 215-230.
- Suess, H.E. 1970: The three causes of secular ^{14}C fluctuations, their amplitudes and time constants, in: I.U. Olsson (ed.), *Proceedings of the Twelfth Nobel Symposium*, Stockholm, 595-605.
- Taylor, R.E., & M.J. Aitken 1997: *Chronometric dating in archaeology*, New York.

Törnqvist, T.E., & M.F.P. Bierkens 1994: How smooth should curves be for calibrating Radiocarbon ages? *Radiocarbon* 36, 11-26.

Tuniz, C., J.R. Bird, D. Fink & G.F. Herzog 1998: *Accelerator Mass Spectrometry. Ultrasensitive analysis for global science*, Boca Raton.

Van Strydonck, M., 1997: Radiocarbon and Medieval Europe, in: G. de Boe & F. Verhaege (eds.), *Method and theory in historical archaeology* (IAP Rapporten 10), 89-101.

Van Strydonck, M., D.E. Nelson, P. Combret, C. Bronk Ramsey, E.M. Scott, J. van der Plicht & R.E.M. Hedges 1999: What's in a ^{14}C date, in: *Actes du 3^{ème} Congrès International ^{14}C et Archéologie, Lyon, 6-10 avril 1998*, Lyon (Mémoires de la Société Préhistorique Française 26), 433-448.

Vogel, J.C., & J. van der Plicht 1993: Calibration curve for short-lived samples, 1900-3900 BC, *Radiocarbon* 35, 87-91.

Internet-sites:

- Algemeen: <http://www.radiocarbon.org/>
- Groningen: <http://www.rug.nl/ees>
- Utrecht: www.phys.uu.nl